

Jaana Karhu

# Happidelignifioinnin kappasäädön virittäminen havusulfaattisellutehtaalla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri AMK

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

29.11.2012

Tekijä(t) Otsikko  Sivumäärä Aika	Jaana Karhu Happidelignifioinnin kappasäädön virittäminen havusulfaattisellutehtaalla  34 sivua + 7 liitettä 29.11.2012
Tutkinto	Insinööri AMK
Koulutusohjelma	Kemiantekniikan koulutusohjelma
Suuntautumisvaihtoehto	Prosessitekniikka
Ohjaaja(t)	Kehityspäällikkö Enocell Oy Harri Snellman Lehtori Timo Meros
<p>Insinöörityössä selvitettiin happikertoimien vaikutusta happidelignifioinnissa havuselluun ja rakennetun kappasäädön toimivuutta. Happidelignifiointia ajettiin useilla eri happikertoimilla ja samalla tutkittiin sen vaikutusta sellun ominaisuuksiin ja tehtiin vertailuja pH:hon, jäännösalkaliin, kappareduktioon sekä viskositeettiin.</p> <p>Työ eteni ajamalla prosessia valvomosta ja ottamalla happidelignifioinnista eli happivaiheesta useita eri näytteitä, jotka analysoitiin laboratoriossa. Muutokset happikertoimiin tehtiin aamusta ja sen vaikutusta tutkittiin seuraavana aamuna ennen uuden muutoksen tekemistä käyttäen apuna Savcor Wedge-tilasto-ohjelmaa, johon kerättiin kaikki happivaiheen data.</p> <p>Eri happikertoimilla huomattiin olevan vaikutus kappareduktioon. Suurella happikertoimella saatiin pieniä kappareduktioita, kun taas pienellä happikertoimella saatiin liian suuria kappareduktioita. Sopiva happikerroin löydettiin näiden väliltä, jolloin myös kappareduktio jäi halutulle tasolle. Käyttämällä pientä ja isoa happikerrointa huomattiin viskositeetin olleen melko matala. Happikertoimen ollessa sopiva myös viskositeetti kasvoi hyvälle tasolle.</p> <p>Sopivan happikertoimen löydettyä, säädettiin kappasäädön alkaliannoskäyrä toimivaksi. Alkaliannoskäyrän tarkoituksena oli annostella sopiva alkaliannos happidelignifointiin tulevan kapan mukaan, jolloin prosessista lähtevän kapan hajonta pienenee. Huomattiin, että säätö ei kykene tasoittamaan suuria kappapeittoja.</p>	
Avainsanat	happidelignifiointi, kappasäätö, happikerroin, kappareduktio

Author(s) Title Number of Pages Date	Jaana Karhu Tuning the Kappacontrol Program of the Oxygen Delignification at the Softwood Pulp Factory 34 pages + 7 appendices 29 November 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Process Industries
Instructor(s)	Development Manager Enocell Oy Harri Snellman Lecturer Timo Meros
<p>In this final study the effect of the oxygen number in oxygen delignification on the pulp and the functionality of the kappa control program was studied. The oxygen delignification was driven with several oxygen numbers and its effects on the pulp's quality such as pH, residual alkali, kappa reduction and viscosity was studied.</p> <p>The job proceeded by driving the process from the control room and taking several samples from the process which were analyzed in the lab. The changes in oxygen number were studied the next morning and its effects were studied in the next morning before making new changes using the Savcor Wedge statistical program where all the data was collected.</p> <p>We noticed the difference between different oxygen numbers when we studied the kappa reduction. With a big oxygen number we got small kappa reduction and with small oxygen number we got kappa reduction that was too big. The proper oxygen number was found between these two oxygen numbers when we got the kappa reduction we wanted. Using a small and a big oxygen number we found that it had a poor effect on the viscosity.. With a proper oxygen number we had decent viscosity.</p> <p>As the proper oxygen number was found we adjusted the alkali curve in the kappa control program. The purpose of the alkali amount curve was to adjust the right amount of alkali to the process with the coming kappanumber so the leaving kappanumbers dispersion would get smaller. We also noticed that the kappa control program was not able to adjust large differences between big coming kappa numbers.</p>	
Keywords	oxygen delignification, kappacontrol program, oxygen number, kappa reduction

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Happidelignifiointi	2
2.1	Teoria	2
2.1.1	Yksivaiheinen happidelignifiointi	3
2.1.2	Kaksivaiheinen happidelignifiointi	3
2.2	Happidelignifioinnin merkitys	4
2.3	Happi	5
3	Happivaiheen reaktiot	7
3.1	Ligniini	7
3.2	Hiilihydraatit	8
3.3	Magnesiumsulfaatti	10
4	Eri muuttujien vaikutus happidelignifioinnissa	11
4.1	Alkali	11
4.2	Happiannos	11
4.3	Lämpötila	12
4.4	Paine	12
4.5	Sakeus	12
4.6	Reaktioaika	12
5	Happidelignifioinnin vaikutus massan laatuun	13
5.1	Kappaluku ja massan pesuhäviö	13
5.2	Selektiivisyys	13
6	Säätö	14
6.1	Peruskytkennät	14
6.1.1	Takaisinkytkentä	14
6.1.2	Myötäkytkentä	15
7	Optimointi	15
8	Stora Enso Enocell Oy	16
8.1	Yleiskuva	16

8.2	Happivaihe	16
9	Happivaiheen koeajot	19
9.1	Taustaa työn suorittamiselle	19
9.2	Reseptisäätö	19
9.3	Suoritetut analyysit	21
9.4	Suoritetut koeajot	21
9.4.1	Referenssinäytteet	21
9.4.2	Askelkoeajot	22
9.4.3	Varmistuskoeajot	24
9.4.4	Säätökäyrän viritys	24
10	Tulokset	25
10.1	Happikerroin	25
10.1.1	Alkaliannos	28
10.1.2	Happiannos	29
10.2	Lämpötila	29
10.3	Varmistuskoeajo	30
10.4	Säätökäyrän viritys	30
11	Yhteenveto	32
	Lähteet	33
	Liitteet	
	Liite 1. Enocell Oy prosessikaavio, kuitulinja 1	
	Liite 2. Laboratorioanalyysitulokset: pH ja jäännösalkali	
	Liite 3. Laboratorioanalyysitulokset: COD- arvot	
	Liite 4. Mittausdataa kun pH > 10	
	Liite 5. Mittausdataa kun pH < 10	
	Liite 6. Prosessiolosuhteet kun pH > 10	
	Liite 7. Prosessiolosuhteet kun pH < 10	

## 1 Johdanto

Tämä insinöörityö tehtiin Stora Enson tytäryhtiölle Enocell Oy:lle Enocell Oy:n sellutehtaalla Pohjois-Karjalassa Uimaharjussa kevättalvella 2012. Enocell Oy valmistaa valkaistua havusellua, jota toimitetaan raaka-aineeksi asiakkaille papereiden ja kartonkien valmistukseen.

Tämän työn tavoitteena on vertailla eri happikertoimia keskenään happidelignifioinnissa sekä tutkia rakennetun kappasäädön toimivuutta. Vertailu suoritetaan Enocell Oy:n kuitulinja 1:llä havumassaan. Insinöörityössä tutkitaan eri happikertoimien vaikutuksia sellun ominaisuuksiin ja niiden yhteyttä tilastollisesti. Työ suoritetaan ajamalla kuitulinja 1:sen happidelignifiointia valvomosta sekä analysoimalla eri näytteet tehtaan laboratoriossa.

Happidelignifiointia ajettiin aikaisemmin syöttämällä haluttuja alkali- ja happiannoksia prosessiin, jotta tulevien kappojen heitot saataisiin tasattua happivaiheessa. Näin ollen lähtevän kapan hajonta pienenee. Keittämöltä tulevan massan kappaluvut kuitenkin heittelevät melkoisesti. Jotta lähtevä kappi saataisiin halutulle tasolle, tulisi alkalien ja hapen määrää säätää tulevan kapan heittojen mukaan. Työssä otetaan käyttöön valmiiksi rakennettu kappasäätö, jonka toimimista tutkitaan ja johon rakennettuja laskennallisia käyriä muutetaan toimivammaksi.

Valmiissa kappasäädössä alkali- ja happiannokset kulkevat tietokoneen perässä, jolloin säätö muuttaa tarvittavat kemikaaliannokset itse tulevan kapan mukaan ja pienentää lähtevän kapan hajontaa. Tämä kappasäätö säästää operaattoreilta aikaa ja vaivaa, mutta suuria tulevan kapan heittoja säätö ei kykene tasaamaan.

## 2 Happidelignifiointi

Happivalkaisu on vaihe, joka suoritetaan ennen varsinaista valkaisua [7, s. 91–92]. Happidelignifioinnissa keiton jälkeinen ligniini pyritään poistamaan, sillä ligniini on syy sellun tummaan väriin. Poistaminen tapahtuu hapella alkalisissa oloissa, ja sillä parannetaan saantoa välttämällä keiton jatkuessa lisääntyvät hiilihydraattihäviöt. Happidelignifiointi on oleellinen asia myös jätevesikuormituksia ajatellen, sillä nyt valkaisussa ei tarvita enää suuria määriä valkaisukemikaaleja [5].

### 2.1 Teoria

Valkaisun tarkoitus on parantaa massan vaaleutta sekä puhtautta poistamalla siinä oleva ligniini. Ligniiniä poistavaa eli delignifioivaa tapaa käytetään kemiallisiin massoihin. Tämän avulla massan uuteainepitoisuus pienenee, ja vaaleus ja puhtaus paranevat, kun ligniiniä sisältävien kuitukimppujen ja kuorijäännösten määrä vähenee [6, s. 147–165].

Tällä menetelmällä voidaan poistaa noin puolet valkaisuun menevästä ligniinimäärästä ja pystytään alentamaan huomattavasti massan jälkikellertymistä ja uutepitoisuutta [7, s. 91–92]. Hapen käyttö valkaisussa on yleistynyt huolimatta sen huonoista ominaisuuksista, joita ovat sen epäspesifisyys sekä hiilihydraatteja pilkkova ominaisuus. Happivalkaisussa voidaan käyttää inhibiittoreina magnesiumyhdisteitä, jotka estävät peroksidien hajoamisen ja hiilihydraattien pilkkoutumisen. Jollei inhibiittoreita käytetä, massan viskositeetti kärsii [6, s. 147–165].

Jottei ligniinin poistossa tapahtuisi liiallisia hiilihydraattien pilkkoutumisreaktioita, sitä voidaan poistaa happivalkaisussa noin puolet. Yksivaiheisella käsittelyllä saadaan ligniiniä poistetuksi havusellusta 40–50 % ja koivusellusta 30–40 % ja kaksivaiheisella käsittelyllä on mahdollista saavuttaa 60 %:n kappareduktio [7, s. 91–92]. 1-2-happivaiheisen happivalkaisun käyttöönotto näkyy myös varsinaisessa valkaisussa, jossa on voitu vähentää valkaisuvaiheiden lukumäärää [7, s. 86].

### 2.1.1 Yksivaiheinen happidelignifiointi

Yksivaiheisessa happidelignifioinnissa happi sekoitetaan MC-tekniikkaan perustuvilla laitteistoilla 10–prosenttiseen massasuspensioon. Se muodostuu tietyistä osakokonaisuuksista, joissa jokaisella osalla on omat tehtävänsä, joita ovat

- massan syöttö sekä pumppaus happi- eli reaktiotorniin
- hapen sekoittaminen massaan ja lämpötilan säätö
- happitorni purkusysteemeineen
- happitornin jälkeinen massan pesu.

Happivaiheessa massa pumpataan happitorniin MC-sekoittimien kautta suotimelta tai sakeamassatornista. Ennen pumppua prosessiin annostellaan magnesiumia 1–4 kg/ts sekä alkalia 15–20 kg/ts ja sekoittimeen tai sekoittimen ja pumpun välille happi- ja lämmityshöyryä.

Torni on useimmiten mitoitettu 60 minuutille ja tornin yläpäässä on noin 3–5 baarin paine. Se säädetään huipulla sijaitsevan puskuventtiilin avulla. Happitornin alaosassa on massanjakolaite, jonka avulla saadaan tasainen tulppavirtaus. Tornin yläosassa on puolestaan kaavari, joka on massan tasaista poistoa varten. Lämpötila happitornissa pidetään noin 100 °C:ssa.

MC-happivaiheella saavutetaan 35–48 %:n delignifioitumisaste. Happitornin jälkeen massa pusketaan massasäiliöön. Massasta poistetaan kaasut ennen pesuvaiheisiin pumppausta, jotta pesuvaiheen toiminta pysyisi hyvänä. Tässä voidaan käyttää joko painediffusööriä ja pesupuristinta sarjassa tai kahta pesupuristinta rinnakkain. Pesulla pyritään estämään orgaanisten aineiden aiheuttama kloorikemikaalien kulutus valkaisussa ja ympäristökuormitusta [11, s. 42–46].

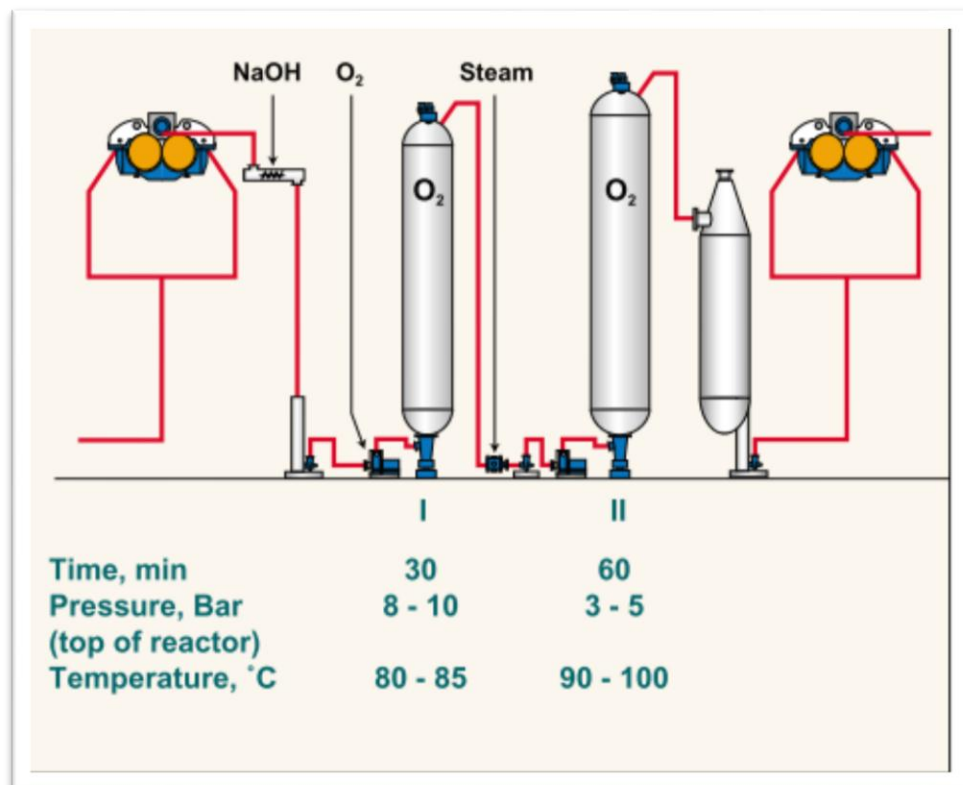
### 2.1.2 Kaksivaiheinen happidelignifiointi

Tällä hetkellä on useita menetelmiä, jotka pyrkivät tarjoamaan parhaat olosuhteet, jotta voitaisiin maksimoida delignifioinnin reaktiokinetiikka. Kaksivaiheiset delignifiointijärjestelmät on suunniteltu niin, että ensimmäinen vaihe tapahtuu lyhyellä viipymääjalla, korkeassa paineessa ja matalassa lämpötilassa ensimmäisessä reaktorissa. Seuraava



vaihe tapahtuu pidemmällä viipymääjalla, matalammassa paineessa ja korkeammalla lämpötilalla. Erään menetelmän mahdollistaa Metson OxyTrac-systeemi.

OxyTrac on laajennettu delignifiointisysteemi, joka on jaettu kahteen osaan, jotta voitaisiin saavuttaa korkeampi massan delignifointi sekä parantaa selektiivisyyttä. Happivaiheessa käytettävät kemikaalit, happi ja alkali, lisätään ensimmäiseen vaiheeseen. Näin saadaan aikaan paremmat olosuhteet nopeammalle reaktiolle [12].



Kuva 1. Metson OxyTrac-systeemin olosuhteet ensimmäisessä ja toisessa vaiheessa [12].

## 2.2 Happidelignifioinnin merkitys

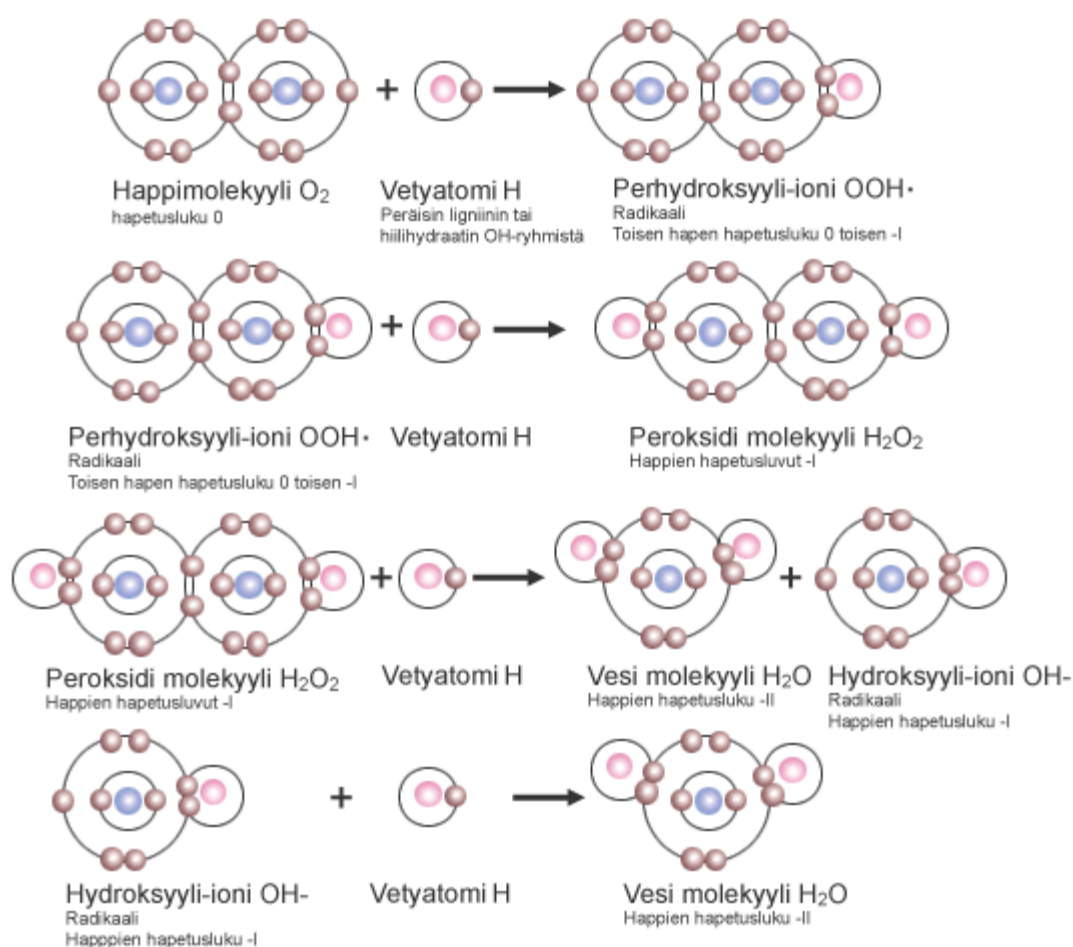
Happivaihe on jatkoprosessi ligniinin poistamiselle keiton jälkeen. Jos keittovaiheessa sellu keitetäisiin matalalle kappaluvulle, siitä seuraisi huomattava saantohäviö. Happivaihe on myös hellävaraisempi ja selektiivisempi prosessi, jossa poistetaan hapen ja alkalien avulla ligniinissä olevia värillisiä yhdisteitä ja epäpuhtauksia.

Happivaiheen merkitys tehtaan aiheuttamiin päästöihin on merkittävä, ja sitä voidaan pitää taloudellisuuteen ja ympäristönsuojeluun liittyvänä investointina. Valkaisukemikaalien käyttö vähentyy varsinaisessa valkaisuissa matalamman kappaluvun ansiosta ja näin myöskin ympäristölle haitallisten yhdisteiden määrä jätevesissä pienenee [13].

### 2.3 Happi

Happi on ominaisuuksiltaan hajuton ja väritön, hieman ilmaa raskaampi kaasu [13]. Happivaiheessa hapesta syntyy peroksideja. Ne hajoavat reaktiivisiksi radikaaleiksi ja aiheuttavat hiilihydraattien pilkkoutumisen.

Happimolekyylillä on kaksi paritonta elektronia elektronikehässään, ja valon vaikutuksesta se voi virittyä korkeampaan energiatilaan, jolloin elektronit saavat vastakkaisen spinnin. Hapen reagoidessa se pelkistyy vedeksi ja välituotteina muodostuu peroksidi-radikaali, vetyperoksidi sekä hydroksyyli-radikaali. Samat reaktiotuotteet muodostuvat, kun happi reagoi orgaanisten radikaalien kanssa [6, s. 147–165]. Muodostuneet radikaalit ovat hapettimina voimakkaita, happi puolestaan melko lievä [7, s. 91–92].



Kuva 2. Reagoidessa orgaanisten aineiden kanssa happi pelkistyy vedeksi ja orgaaniset aineet hapettuvat [13].

Happea valmistetaan ilmasta jäähdyttämällä ilma nesteeksi, minkä jälkeen ilma erotetaan tisaamalla. Toinen tapa valmistaa happea on absorptiomenetelmä, jolloin saadaan kaasua, jonka happipitoisuus on 95 %. Tehtaalla happea voidaan valmistaa paikan päällä tai se voidaan toimittaa nestemäisenä, jolloin se höyrystetään kaasuksi.

Happea käytetään myös hapetetun valkoliipeän valmistuksessa. Massan laadun heikkenemisen estämiseksi tulee valkoliipeä hapettaa hapella tai ilmalla, jotta sen sisältämä rikki ei kuluttaisi turhaa happea. Tässä reaktiossa valkoliipeän sisältämä rikki eli natriumsulfidi hapettuu natriumtiosulfaatiksi,  $Na_2S_2O_3$ , sekä natriumsulfaatiksi,  $Na_2SO_4$ . Valkoliipeää käytetään happivaiheessa sopivan pH:n saavuttamiseksi [13].



Kaava 1. Valkolipeän hapetusreaktiot [13].

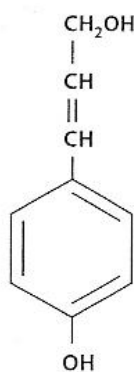
### 3 Happivaiheen reaktiot

#### 3.1 Ligniini

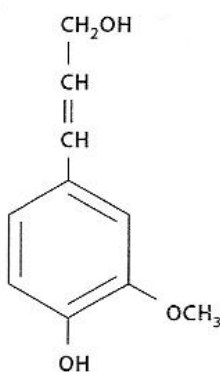
Puussa ligniiniä on noin 20–30 % puun kuivapainosta. Se esiintyy havupuissa ensisijaisesti guajasyyliligniininä puun välilamelleissa sekä solun sekundaariseinämässä. Ligniinipitoisuus havupuissa on korkeampi kuin lehtipuissa, ja sen tehtävänä on lisätä puun lujuutta sekä estää veden siirtymistä soluseinämien lävitse.

Ligniinin todellista rakennetta ei ole vielä kukaan saatu selville, mutta on tultu siihen tulokseen, että se sisältää monimutkaisia polymeerejä (kuva 3):

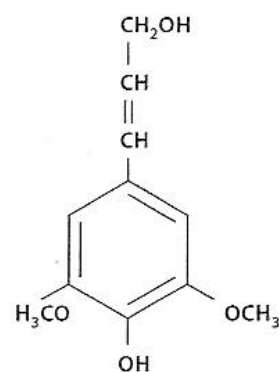
- p-kumaryylialkoholi
- koniferyylialkoholi
- sinapyylialkoholi



p-kumaryylialkoholi



koniferyylialkoholi



sinapyylialkoholi

Kuva 3. Ligniinin rakenteen perusosat koostuvat fenyylipropaaniyksiköistä [7, s. 50–52].

Eri yhdisteiden reagoiminen ligniinin kanssa riippuu sen funktionaalisista ryhmistä, joita ovat

- fenoliset hydroksyyli-
- bentsyylialkoholi
- karbonyyliryhmät [7, s. 50–52].

Näiden eri funktionaalisten ryhmien ero piilee niiden rakenteissa, sillä ne reagoivat eri nopeudella [8, s. 7].

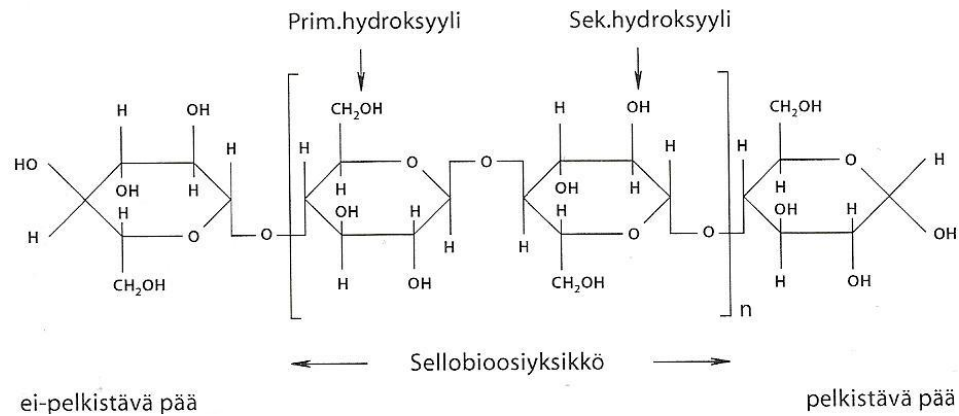
Keiton avulla ligniini saadaan poistetuksi hyvin. Jotta ligniini pilkkoutuisi, täytyy fenoli-hydroksyylin olla eetteröitynyt. Näin ollen eetterisidos katkeaa [7, s. 50–52]. Happivaiheessa ligniinin fenolisista ja enolisista rakenteista muodostuu alkalissa karbanioneja ja konjugoituja karbonyylirakenteita, jotka ovat hapen ja hapestä syntyneiden peroksidien hapetuksen kohteina.

Hydroperoksiedeja syntyy hapen ja vetyperoksidin reaktioissa orgaanisten yhdisteiden kanssa. Hapen vaikutuksesta ligniini pilkkoutuu ja/tai synnyttää kromoforisia rakenteita. Vetyperoksidi puolestaan eliminoi kromoforeja [6, s. 160].

### 3.2 Hiilihydraatit

Puussa olevan orgaanisen aineen muodostuminen tapahtuu fotosynteesin avulla neulasten ja lehtien viherhiukkasissa. Ilmassa olevan hiilidioksidin, veden ja auringon energian vaikutuksesta syntyy sokeria eli glukoosia. Biokemiallisien prosessien kautta glukoosi muuttuu soluissa selluloosaksi, hemiselluloosaksi tai ligniiniksi. Puun kemiallinen koostumus on erilainen eri puulajeilla.

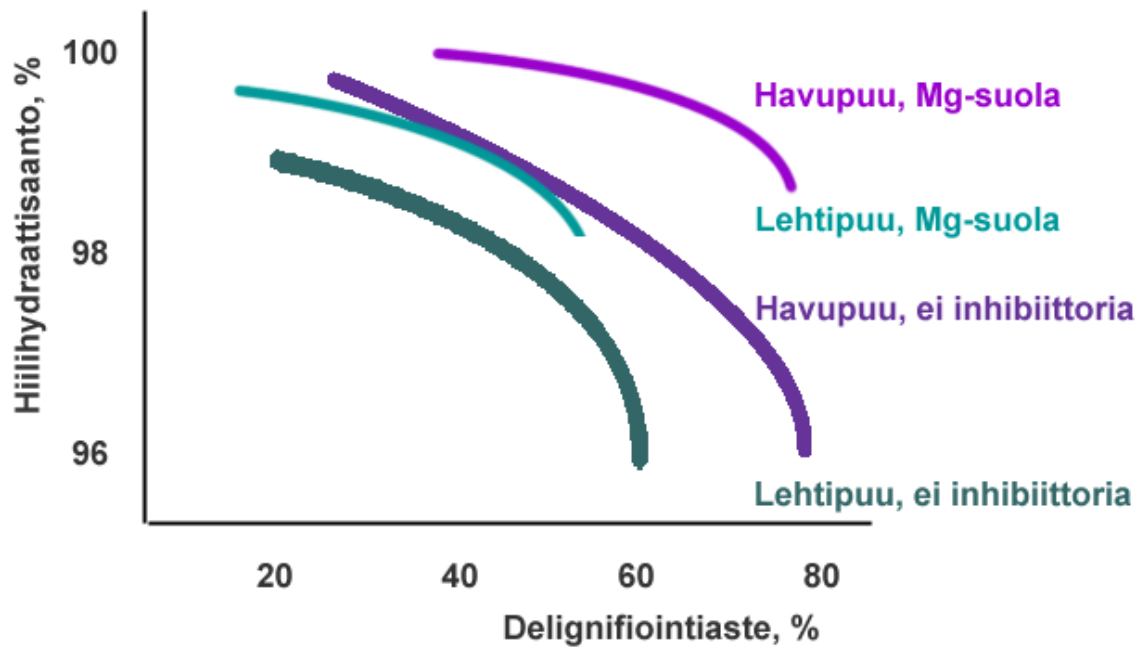
Selluloosa on hiilihydraattien pääaines puussa, ja se koostuu glukoosianhydrideistä  $C_6H_{10}O_5$ . Ne ovat liittyneinä toisiinsa  $\beta$ -glykosidisilla 1→4-sidoksilla. Selluloosa antaa hyvän lujuuden puusoluille, koska se muodostaa vetysidoksia naapurimolekyylien kanssa. Selluloosalla on taipumus sitoa vettä itseensä, jolloin selluloosakuidut turpoavat. Veden poistuessa sellupintojen väliin muodostuu voimakkaita vetysidoksia, jotka muodostavat kuivaan kuituverkkoon hyvän sidoslajuuden [7, s. 93–43].



Kuva 4. Selluloosamolekyyl [7, s. 93–43].

Happivaiheeseen tulevassa massassa on epäpuhtautena raskaita metalleja ja sen viskositeetti huononee huomattavasti ilman lisättyjä inhibiittoreita. Syypäinä hiilihydraattien pilkkoutumiseen ovat reaktiiviset radikaalit. Niitä syntyy raskaiden metallien katalysoimassa peroksidien hajoamisessa.

Hajoaminen voidaan estää magnesiumsuoloilla sekä eräillä muilla yhdisteillä. Näillä saadaan aikaan vain rajallinen, merkittävä polysakkaridien tasaantuminen. Ennen tätä reaktiota kerkeää tapahtumaan päätepilkkoutuminen, jossa menetetään reaktioolosuhteista riippuen 10–50 sokeriyksikköä. Kuitenkin haitallisin reaktio on depolymeeroituminen eli monosakkaridisyksiköiden hapettumisen jälkeisen ketjun katkeaminen [6, s. 164–167].



Kuva 5. Inhibiittoreiden käytöstä saatu hyöty on merkittävämpi havu- kuin lehtipuulla [13].

### 3.3 Magnesiumsulfaatti

Magnesiumsulfaatti,  $\text{MgSO}_4$ , on ulkomuodoltaan valkoista, kiteistä jauhetta. Happivaiheessa se kestää yli 100 °C lämpötilan ja on hyvin tehokas stabilointiaine. Tehtaalle magnesiumsulfaatti toimitetaan kidevedettömänä jauheena ja lietetään veteen.

Raskasmetallit poistetaan saostamalla magnesiumhydroksidina,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , jota muodostuu, kun magnesium on alkalisisessa ympäristössä [13].

Taulukko 1. Magnesiumsulfaatin fysikaaliset ominaisuudet [13].

Tiheys	1,300 kg/m <sup>3</sup>
Ominaispaino	2,7 g/cm <sup>3</sup>
Liukoisuus veteen	25,8 % (20 °C)
Molekyylipaino	120,37 g/mol
Sulamispiste	1,130 °C

## 4 Eri muuttujien vaikutus happidelignifioinnissa

### 4.1 Alkali

Alkalilla on tärkeä rooli delignifioitumisessa, sillä se saa aikaan ligniinin hapetusreaktiot ja valkaisussa alkali neutraloi syntyneet reaktiotuotteet. Hapettumisreaktioita ei tapahdu, kun alkali pääsee kulumaan loppuun. Vaikka liuos sisältäisikin happea, fenolisten hydroksyyliyhdyntien ionisoituminen loppuu.

Alkaliannos vaikuttaa massan viskositeettiin ja kappalukuun, ja sillä saavutetaan tietty delignifiointiasia [8, s. 12–16]. Alkaliannosta kasvattaessa viskositeetti ja kappaluku pienenevät, mutta selektiivisyyteen se ei vaikuta [9, s. 6]. Sopivan loppu-pH:n saavuttamiseksi tulee happidelignifioinnissa olla riittävästi alkalia. Muuten saattaa tapahtua massasta liuenneen ligniinin kondensoituminen uudelleen massaan. Delignifioitumista ei tapahdu pH-arvolla alle 9, ja delignifioinnin tehokkuus onkin riippuvaisempi pH:sta kuin jäännösalkalin määrästä [8, s. 12–16]. Suuremmalla alkaliannoksella saadaan nostettua loppu-pH:ta. Tässä vaiheessa on otettava huomioon, että suurella happiannoksella on pH:ta laskeva vaikutus [10, s. 13–14].

Happidelignifioinnissa yleisimmin käytetty alkali on hapetettu valkolipeä. Alkalilähteenä voidaan käyttää myös natriumhydroksidia, mutta sen käyttäminen lisää käyttökustannuksia. Sen on myös huomattu häiritsevän natrium/rikkitasapainoa kemikaalikierrossa.

Hapetetun valkolipeän käytöllä ei esiinny näitä ongelmia, ja sen käytöllä saavutetaan yhtä hyvä, jollei parempi viskositeetti, lujuus sekä vaaleus. Hapetettu valkolipeä on myös selektiivisempi ja vaikuttaa positiivisesti massan saantoon [8, s. 12–16].

### 4.2 Happiannos

Happivaiheeseen menevä happiannos lasketaan alkaliannoksen mukaan. Happimäärään vaikuttaa myös massan pH, joka pyritään pitämään tasaisena varsinaiseen valkaisuun menevässä massassa [10, s. 13–14].



### 4.3 Lämpötila

Happivaiheessa reaktiot nopeutuvat lämpötilaa korottaessa, mutta samalla hapen liukoisuus pienenee. Pienellä alkaliannoksella saadaan aikaan korkeammassa lämpötilassa sama delignifioitumisaste kuin matalammassakin lämpötilassa. Käyttäessä vakioalkaliannosta kappaluku kuitenkin laskee 2–4 yksikköä jokaista kymmenen lämpötila-asteen nousua kohden. Liian korkea lämpötila aiheuttaa kuitenkin hiilihydraattien haitallista pilkkoutumista [8, s. 12–16].

### 4.4 Paine

Hapen huonoa liukoisuutta veteen ja alkalipitoisiin liuoksiin voidaan edistää lisäämällä painetta [10, s. 13–14].

### 4.5 Sakeus

Paineen nostamisen lisäksi hapen liukenemista voidaan edistää myös hyvällä sakeudella. Näin ollen hapen ja kuidun välille saadaan aiheutetuksi parempi kontakti [10, s. 13–14].

Ensimmäiset happivaiheet toimivat korkeassa sakeudessa, jolloin sakeus oli noin 25–30 %. Sen etuna oli hapen helppo kontakti kuidun kanssa, jolloin hapen tarve oli pienempi. Nykyisin happivaiheet toimivat keskisakeudessa 8–12 % välillä [13].

### 4.6 Reaktioaika

Jotta happitorni voitaisiin mitoittaa oikein, tulee jo suunnitteluvaiheessa tietää reaktorin viipymä. Yleensä reaktioaika on 20–80 minuuttia [13]. Happivalkaisussa alkureaktio tapahtuu nopeasti, minkä jälkeen reaktio tasaantuu [10, s. 13–14].

## 5 Happidelignifioinnin vaikutus massan laatuun

### 5.1 Kappaluku ja massan pesuhäviö

Keitossa puun kypsymistä selluksi seurataan kappaluvun avulla, joka on massan ligniinipitoisuuden verrannollinen suure. Kappaluku havupuumassalle on useimmiten noin 25–35, ja sitä voidaan säätää keitossa muuttamalla vaikuttavan alkalien annosta tai H-tekijää, joka on laskennallinen suure. Näin ollen kokonaiskeittoaannot puusta ovat 44–47 % [7, s.62–63].

Happivaiheessa poistetaan ligniiniä keiton tavoin. Sen avulla ligniiniä voidaan poistaa enemmän kuin keittovaiheessa, säilyttäen hyväksyttävät viskositeetit vielä valkaisunkin jälkeen. Välttämällä viskositeettien ja lujuuksien menettäminen ei keittoa kannata jatkaa alle 20:n kappaluvun [7, s. 91–92].

Pesuhäviö vaikuttaa myös massan laadun ominaisuuksiin negatiivisesti. Syynä on keitosta peräisin oleva mustalipeä, joka sisältää paljon hapettumattomia orgaanisia yhdisteitä. Prosessissa ne kuluttavat sekä happea että alkalia. Happidelignifiointi hidastuu, kun keitosta peräisin oleva aine kuluttaa alkalia sivureaktioihin. Toisaalta mustalipeällä on myös positiivisia vaikutuksia happivaiheeseen sen sisältämän jäännösalkalin vuoksi.

Pesuhäviöllä on myös negatiivinen vaikutus massan viskositeettiin. Selluloosaketjujen satunnainen pilkkoutuminen kiihtyy, kun keitosta peräisin olevan kuiva-aineen määrä kasvaa yli 100 kg/aan/t. Näin ollen happivaihetta edeltävän pesun on oltava tehokas, jotta edellä mainituilta ongelmilta vältyttäisiin [13].

### 5.2 Selektiivisyys

Happivaiheessa tapahtuva ligniinin poistaminen on selektiivisempää kuin jatketussa keitossa. Jos keittoa jatketaan, tapahtuu hiilihydraattien pilkkoutumista enemmän. Tämä vaikuttaa saannon vähentymiseen.

Kun keittoperäisen kuiva-aineen osuus kasvaa yli 100 kg:aan/t, se aiheuttaa happidelignifioinnin hidastumisen. Tästä seuraa happivaiheen selektiivisyyden huomattava laskeminen hiilihydraattien suhteen. Tämän vuoksi tulisi osata hallita siirtymämetalleja, joista mm. rauta, koboltti ja kupari heikentävät massan viskositeettia [13].

## 6 Sääto

Happidelignifioinnissa haluttujen säätojen tarkoituksena on saada haluttu kappareduktio happivaiheesta tulevalle massalle. Myös halutun pH:n pitäminen tavoitearvossaan kuuluu happivaiheen säädön toimintaan. Sekä kappareduktiota että pH:ta saadaan säädettyä annostelemalla tietty määrä alkalia ja happea sekä lämpötilalla.

Happivaiheeseen tuleva kappaluku ja happivaiheesta lähtevä kappaluku kertovat sen, kuinka suuri alkaliannos happivaiheeseen on annosteltava. Alkaliannosta voidaan säätää joko natriumhydroksidilla tai hapetetulla valkolipeällä. Happiannos ja lämpötila määrittyvät alkaliannoksen mukaan [13].

### 6.1 Peruskytkennät

Säätöpiiri muodostuu prosessista ja sen toimilaitteista, mittausantureista, lähettimestä ja säätimestä. Säädin antaa ohjauksen toimilaitteelle analogisena virtaviestinä, jolloin toimilaitte vaikuttaa prosessin suureisiin, kuten lämpötilaan, paineeseen, pinnankorkeuteen, usein vielä samanaikaisesti. Kun säädettävä suure mitataan, mittausviesti kytetään takaisin säätimelle, jolloin sitä voidaan verrata käyttäjän tai muun säätimen antamaan asetusarvoon. Erosuureen perusteella säädin laskee ohjauksen toimilaitteelle.

#### 6.1.1 Takaisinkytkentä

Takaisinkytkennässä säädin käyttää mittaus tietoa systeemin käyttäytymisestä prosessin ohjaukseen, ja sillä pyritään poistamaan eri häiriöiden vaikutusta. Takaisinkytkennällä on myös mahdollisuus epästabiliin käyttäytymiseen, jolloin ohjaus alkaa vahvistaa piirissä kasvavaa värähtelyä. Takaisinkytkentätietoa käytetään hyväksi, kun säädin on

automaatilla. Tällöin säätöpiiri on suljettu. Kun takaisinkytkentä ei ole käytössä, säädin on käsiohjauksella, jolloin systeemiä kutsutaan avoimeksi.

### 6.1.2 Myötäkytkentä

Myötäkytkennällä voidaan tehdä korjaus ohjaussuureeseen ennen kuin häiriön vaikutus tulee ilmi. Jotta saataisiin tarkka kompensointi, tulee ohjauksen ja säädettävän suureen välinen viive olla pienempi tai yhtä suuri kuin häiriön ja ohjattavan suureen välinen viive [18].

## 7 Optimointi

Tehokkaan ligniinin poiston mahdollistaa happivaiheen optimointi, jolloin prosessia voidaan ajaa suuremmalla kappareduktiolla menettämättä sellun saantoa ja viskositeettiä. Halutulla kappareduktiolla ja pienellä hajonnalla saadaan valkaistulle sellulle annettujen laatuksien ehdot täytettyä [13]. Happivaiheesta lähtevän kapan ollessa matala ei varsinaisessa valkaisussa tarvita suuria määriä valkaisukemikaaleja, jolloin jätevesikuormat pienenevät. Kapan säädössä päämuuttujana toimii hapetettu valkolipeä. Jotta happivaiheen jälkeiset pesurit toimisivat moitteettomasti, tulee huomioida ylijäämääalkali. Liian iso alkali määrä lisää helposti pesureiden kuormaa. Jotta ligniini olisi liukoisesa muodossa, happivaiheen jälkeisen pH:n ei tulisi olla liian matala. Tästä aiheutuu jo liuenneen ligniinin takaisin saostumista, ja se vaikeuttaa happivaiheen jälkeisen pesun toimintaa [14].

## 8 Stora Enso Enocell Oy

### 8.1 Yleiskuva

Enocell Oy on Stora Enson omistama tytäryhtiö, joka sijaitsee Pohjois-Karjalassa Uimaharjun taajamassa. Tehtaan kahdella eri kuitulinjalla valmistetaan havusellua sekä mänty- että kuusipuusta. Enocellin tuotantokapasiteetti on 460 000 tonnia valkaistua sellua vuodessa, ja Stora Enson puuhankinta toimittaa tehtaallemme noin 3 000 000 m<sup>3</sup> puuta vuodessa. Kuitulinjan 1 kuivauskoneen kapasiteetti on 200 000 tonnia vuodessa ja maksimituotanto 650 tonnia vuorokaudessa. Liitteessä 1 on esitettynä tehtaan prosessikuvaus.

Keittämöllä on 10 Super Batch-eräkeitintä. Keittimeen lisätään hake ja kuuma kemikaaleista koostuva keittoliuos, jolloin puuaineksi pehmenee ja puussa oleva ligniini liukenee. Kuidut irtoavat toisistaan ja hake muuttuu massaksi. Keittämöltä ruskeaksi värjäytynyt massa tulee pesuun, jossa massa pestään kahdella pesusuotimella ja DD-pesurilla. Massasta poistetaan valtaosa ligniiniä sisältävästä mustalipeästä. Mustalipeästä saadaan kemikaaleja uudelleen käytettäväksi ja siitä saadaan energiaa soodakattilassa polttamalla.

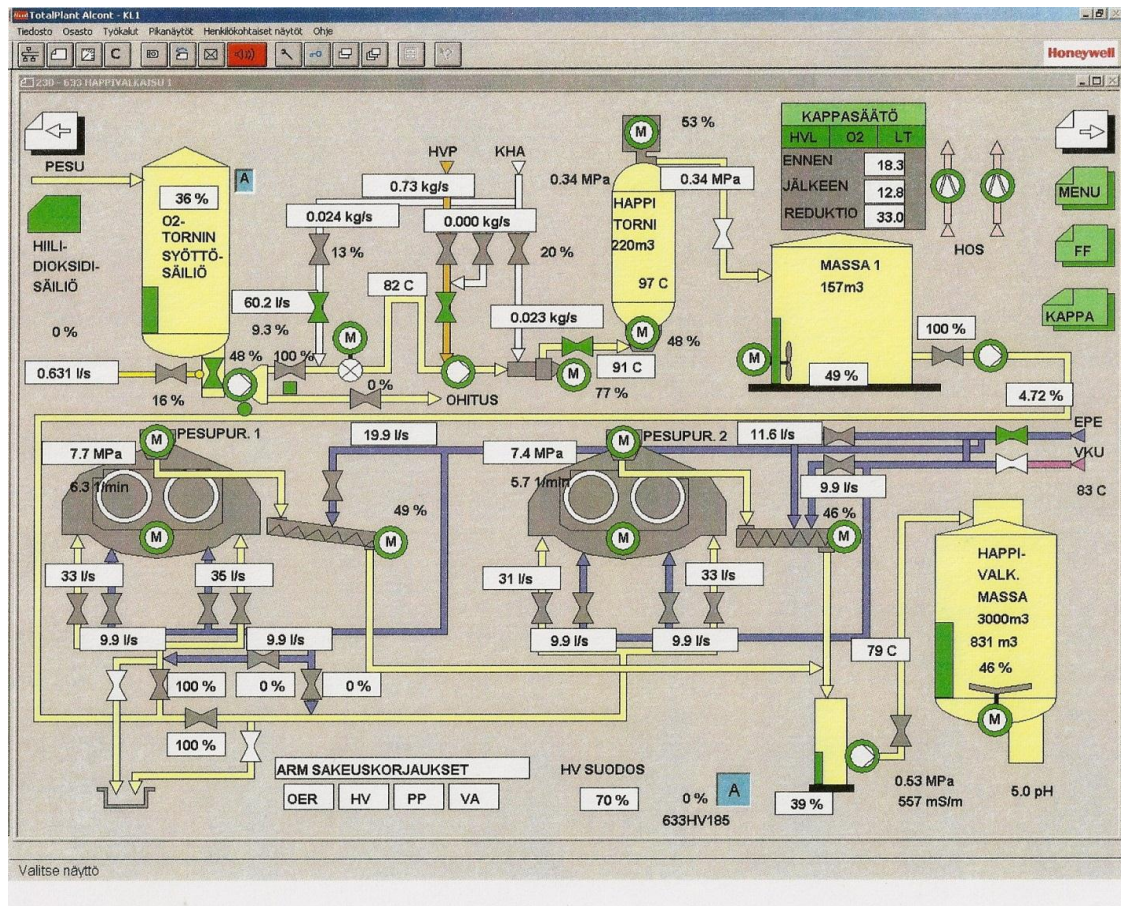
Pesun jälkeen massa tulee happivaiheeseen, jossa massa happidelignifioidaan. Happidelignifioinnissa massasta poistetaan hapen ja alkalisen vaikutuksella ligniiniä. Happitornista tuleva massa pestään kahdella pesupuristimella, minkä jälkeen massa menee lajitteluun. Lajittelussa massasta poistetaan epäpuhtauksia ennen valkaisua, jonka tarkoituksena on sekä massan puhtauden sekä vaaleuden parantaminen. Valkaisu tapahtuu kemikaaleilla neljässä eri vaiheessa valkaisutorneissa.

Valkaistu massa kuivataan kahdella kuivauskoneella. Kuivattu sellu leikataan arkeiksi, paalataan ja viedään varastoon, jossa se odottaa lähtöä jatkojalostettavaksi [15].

### 8.2 Happivaihe

Enocellin happivaiheessa on käytössä Kvaernerin kehittämä puolitoistavaiheinen Duo-lox-happivalkeus. Reaktio tapahtuu kahdessa vaiheessa. Alkuvaihe tapahtuu reak-

tioputkessa ja on hyvin nopea. Loppuvaihe tapahtuu hitaasti happitornissa, minkä jälkeen massa pestään kahdella rinnan kytketyllä pesupuristimella. Massan pesu tapahtuu lajittamon suodoksella tai kuumalla vedellä. Prosessissa tarvittava höyry lisätään massaputkeen ennen jälkimmäistä happisekoitinta.



Kuva 6. Total Alcont Plant -kuva kuitulinja 1:n happivalkaisusta.

Happivaiheeseen tulevan massan tavoitekappa on 25 ja lähtevän kappan tavoite tulisi olla 15. Happitorni on mitoitettu toimimaan keskisakeudessa eli 10 %:n sakeudessa, ja reaktioaika on alkuvaiheessa 5 minuuttia ja loppuvaiheessa noin 60 minuuttia. DD-pesuri 1:ltä poistuva massa on noin 12 %, mutta massa laimenee 10 %:iin lämmityshöyryjen lauhteiden, kemikaalilisäysten sekä eri tiivistenesteiden vaikutuksesta.

Jotta hiilivetyketjujen hajoamista ei tapahtuisi happireaktiossa, pestyyn massaan lisätään magnesiumsulfaattia,  $MgSO_4$ . Magnesiumsulfaatti syötetään DD-pesurin purkuruuville vesiliukoisena, ja se tuo kemikaalikiertoon rikkiä, mikä on huomioitava rikkitasessa.

Hapetettu valkolipeä syötetään happireaktorin syöttösäiliön hapetusputkeen. Massa pumpataan edelleen happisekoittimen 1 kautta esireaktioputkeen, minkä jälkeen massaa lämmitetään välipainehöyryllä ja pumpataan jälkimmäisen happisekoittimen kautta happitorniin. Tornissa on ylipaine, joka on 6,0 baarin suuruinen tornin yläosassa.

Taulukko 2. Happivaiheen olosuhteet [17].

	Reaktioaika (min)	Lämpötila (°C)
Esireaktioputki	5–7	80–85
Happitorni	60	100

Mäntymassalle annetut tavoitekapat ovat 25 ja 15 ennen happitornia ja sen jälkeen. Liian pitkälle viety happidelignifiointi aiheuttaa lopputuotteen saannon sekä laadun karsimisen. Happitornista massa puretaan erillisen purkulaitteen avulla siten, että tornin yläpaine pysyy halutulla tasolla. Ennen massan johtamista massasäiliöön massa laimennetaan 7 %:iin. Massasäiliön päätehtävä on erottaa kaasut massasta, joita ovat ilma, reaktiotuotteena syntynyt hiilimonoksidi ja hiilidioksidi sekä höyry.

Ennen valkaisu massasta pestään happivaiheessa liukeneva orgaaninen aines, joka on pääasiassa ligniiniä. Pesu tapahtuu kahdella rinnakkain kytketyllä pesupuristimella. Massa pestään kuumalla vedellä tai lajittamon suodoksella. Pesupuristimien suodosteste johdetaan osaksi massan laimennukseen ennen pesupuristimia ja osaksi pesemön DD–pesurin pesunesteeksi. DD–pesurin pesuneste pumpataan kuitusihdin kautta DD–pesurin reikälevyjen pesuun. Koska liuennut aine ei sisällä merkittävästi haitallisia kemikaaleja, se voidaan johtaa pesemöön ja sieltä kemikaalien talteenottoon lipeä- ja voimaosastoilla. Pesupuristimilta massa siirtyy 30 %:n sakeudessa ruuveille, joissa massa laimennetaan 10 %:n sakeuteen suodostesteellä ja pumpataan happivalkaistun massan säiliöön. Pesupuristimien suodosteste johdetaan suodossäiliöön 1. Tarvittaessa happivalkaus voidaan myös kokonaan ohittaa. Silloin massa pumpataan happivalkaisun syöttöpumpulla suoraan happivalkaistun massan säiliöön [17].

## 9 Happivaiheen koeajot

### 9.1 Taustaa työn suorittamiselle

Enocell Oy:n tehtaalte, kuitulinja 1:lle, rakennettiin syksyllä 2011 uusi säätöratkaisu happivaiheeseen. Se korvaa 2000-luvun alussa rakennetun säädön, jonka virittämiin ei ollut käyttöliittymä. Sen fysikaalinen malli oli myös vaikeasti hahmotettava ja muokattava. Säädön tarkoituksena on optimoida happivaiheesta lähtevän massan kappaa, jotta valkaisuun menevä kappaa olisi mahdollisimman tasainen, jolloin valkaisun kemikaalikulutuksen ja syntyneiden AOX-päästöjen hallinta helpottuu.

Koska työhön liittyi useita muuttujia, se päätettiin tehdä askelkokeilla. Muuttamalla happikerrointa eli hapen ja alkalien suhdetta sekä kemikaaliannoksia saatiin tietoa kappareduktion muuttumisesta sekä pH:sta ja jäännösalkalin määrästä prosessissa. Tilastollisia ohjelmia käyttämällä voitiin saatujen tulosten perusteella selvittää tekijöiden yhteisvaikutus.

### 9.2 Reseptisäätö

Uusi reseptisäätö yksinkertaistaa vanhaa säätöratkaisua. Se toimii ohjaamalla happivaiheeseen tulevan massan ominaisuuksien perusteella kemikaaliannoksia sekä lämpötilaa. Kaikki laskenta- ja toimintatilojen sekä parametrien asettelu tehdään yhden käyttöliittymän kautta. Visuaalinen käyttöliittymä näyttää selkeästi, kuinka paljon mikin happivaiheeseen tulevan massan mitattu ominaisuus vaikuttaa happivaiheen toiminnan ohjaukseen. Reseptisäätö on integroitu täysin ohjausjärjestelmään.

Resepti- eli kappasäätö perustuu happivaiheeseen tulevan massan ominaisuuksiin, joita ovat happivaiheeseen tuleva kappaa, sakeus, viipymä sekä pesutulos. Eri kemikaalien annokset, hapetettu valkolipeä ja happi, sekä tavoitelämpötilan säätö laskee reseptitulukoiden perusteella.

Hapetetun valkolipeän annos määräytyy tulevan kappan perusteella. Säätö nostaa hapetetun valkolipeän määrää, kg/ADt, kun happivaiheeseen tuleva kappaa nousee. Kun tuleva kappaa on noin 14–30, muutokset hapetetun valkolipeän annoksessa on noin 6–



18 kg/ADt. Laskettua annosta kompensoidaan sakeudella, viipymällä sekä pesutuloksella. Sakeusmuutoksilla on pieni vaikutus kemikaaliannokseen; sakeuden laskiessa hapetetun valkolipeän annos hieman nousee. Viipymän lyhentyessä alkaliannosta nostetaan. Pesutulosta mitataan DD–pesurin johtokyvyllä, jolloin johtokyvyn noustessa myös jäännösalkalin määrä kasvaa. Tällöin tarvitaan vähemmän valkolipeää.

Hapen annosta ohjataan hapetetun valkolipeäannoksen mukaan. Sääto laskee paljonko happea tarvitaan tiettyä hapetetun valkolipeän annosta kohden. Laskettua arvoa voidaan korjata tekemällä tasokorjaus, jos toteutunut pH–taso poikkeaa pidemmän aikaa halutusta. Happiannosta kompensoidaan myös pesutuloksen mukaan, sillä johtokyvyn noustessa happivaiheeseen tulee lisää COD–kuormaa, joka syö happea. Näin ollen sitä jää vähemmän jäljelle reagointiin kuitujen ligniinin kanssa.

Happivaiheelle on asetettu lämpötilan perusarvo, 92 °C, jota taulukkokompensointi tarvittaessa korjaa. Lämpötilaa ohjataan kappasäädöllä viipymän ja tulevan kappata-son mukaan. Kapan noustessa lämpötilaa nostetaan. Lämpötilaa nostetaan myös viipymän lyhentyessä, kun tuotanto nousee ja/tai sakeus romahtaa.

Nämä kolme säätöä voidaan jonkin mittauksen vikaantuessa tai muusta syystä kytkeä pois päältä yksitellen ON/OFF–kytkimen avulla. Kokonaisuudessaan hapetetun valkolipeän, hapen ja lämpötilan säädöt kytketään päälle asettamalla vähintään yksi jonkin parametrin säätöpiiri T–moodiin. Hapetetun valkolipeän väkevyytenä käytetään 110 g/l, ja sitä voidaan tarvittaessa muuttaa säätösivulla olevasta kaaviosta.

Hapetetun valkolipeän ja hapen annossäätö perustuu annoslaskentaan. Laskettu annos on muutettava kemikaalivirtaukseksi, jolloin se on suhteutettava tuotantoon. Happivaiheen säädössä voidaan käyttää joko oksanerotuksen tai happivaiheen tuotannosta laskettua keskiarvoa. Tässä työssä on sovittu käytettävän oksanerotuksen tuotantoa. Reseptisäätö on integroitu prosessiajokaavioon toimitilan indikoinnin ja näyttölinkityksen kautta. Tarvittaessa vanha vakioannossäätö on edelleen käytettävissä [16].

### 9.3 Suoritetut analyysit

Työ suoritettiin ajamalla koeajoja eri happikertoimilla ja tarvittaessa eri kemikaaliannoksilla. Koeajojen tarkoituksena oli selvittää, millaisella happi-alkalisuhteella ja kemikaaliannostuksilla happivaihetta tulisi ajaa, jotta kappareduktio, pH ja jäännösalkali olisivat halutunlaiset. Työn lopputehtävänä oli säätää reseptisivulla olevaa hapetetun valkoliipeän säätökäyrää niin, että se annostelisi oikean määrän alkalia tulevan kapan mukaan. Näin ollen käsillisä-säätöä ei tarvita kuin erikoistilanteissa.



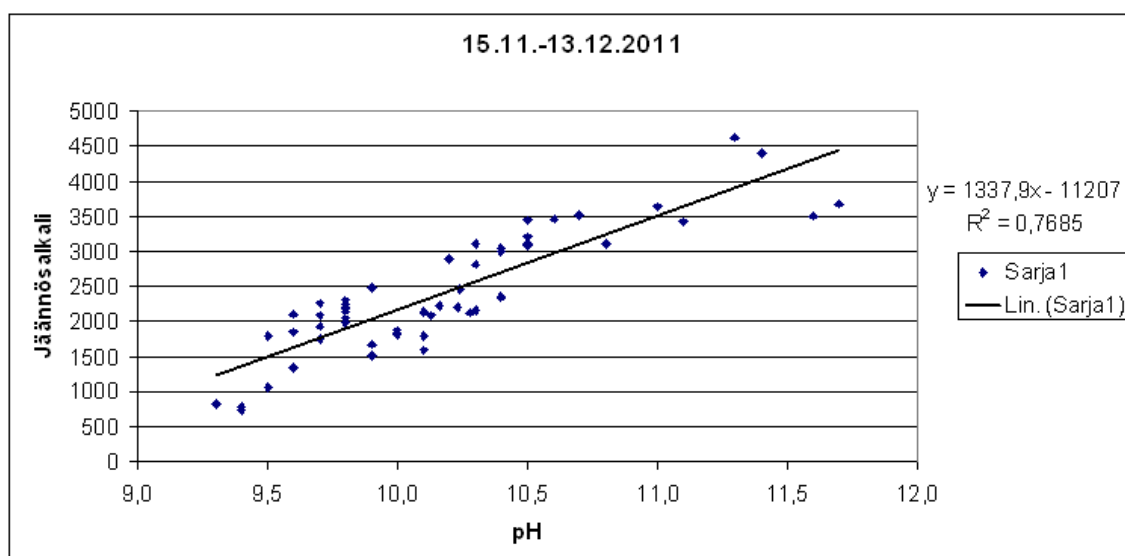
Alussa ajettiin perinteisellä happikertoimella ottamalla säädön eri parametreja käyttöön yksi kerrallaan. Tilanteen muuttumista ja prosessia seurattiin valvomossa näyttöpäätteeltä Total Plant Alcont- ja Savcor Wedge-ohjelmien avulla. Lopuksi ajettiin pidempi pätkä hyväksi päätetyllä happikertoimella ja tarkastelimme viskositeettia.

Prosessin seuraamisen lisäksi otettiin useita eri näytteitä, jotka analysoitiin laboratoriossa. Näytteet olivat tärkeä osa koeajoja, sillä niiden avulla pystyttiin seuraamaan pH:ta ja jäännösalkalia massassa. Linjalta otettiin myös COD-näytteitä DD-pesurin ruuvilta sekä massasäiliön jälkeisestä massasta viskositeettinäytteitä.

### 9.4 Suoritetut koeajot

#### 9.4.1 Referenssinäytteet

Ennen happivaiheen ottamista säädöille linjalta otettiin referenssinäytteitä, joiden avulla saatiin selvitettyä lähtökohdat happivaiheen optimointia varten. Referenssinäytteet otettiin kuitulinja 1:ltä massasäiliö 1:n jälkeen olevasta linjasta. Massasta analysoitiin sekä pH että jäännösalkalimäärä, mg/l. Teorian pohjalta tiedettiin, että pH:n tulisi olla noin 10. Jäännösalkalille ei ole määritetty tiettyä arvoa, siitä tiedettiin vain se, että prosessin toimivuuden kannalta jäännösalkalia on oltava.



Kuva 7. Jäännösalkalin ja pH:n korrelaatiot.

Referenssinäytteillä oli tärkeä rooli myöhemminkin varsinaisissa koeajoissa. Linjalta otettiin referenssinäytteet joka aamu ennen uusien muutoksien tekemistä. Näitä näytteitä olivat COD-näyte DD-pesurin ruuvilta, pH- ja jäännösalkalinäytteet sekä suodos-säiliöstä että massasäiliö 1:sen jälkeen olevasta linjasta.

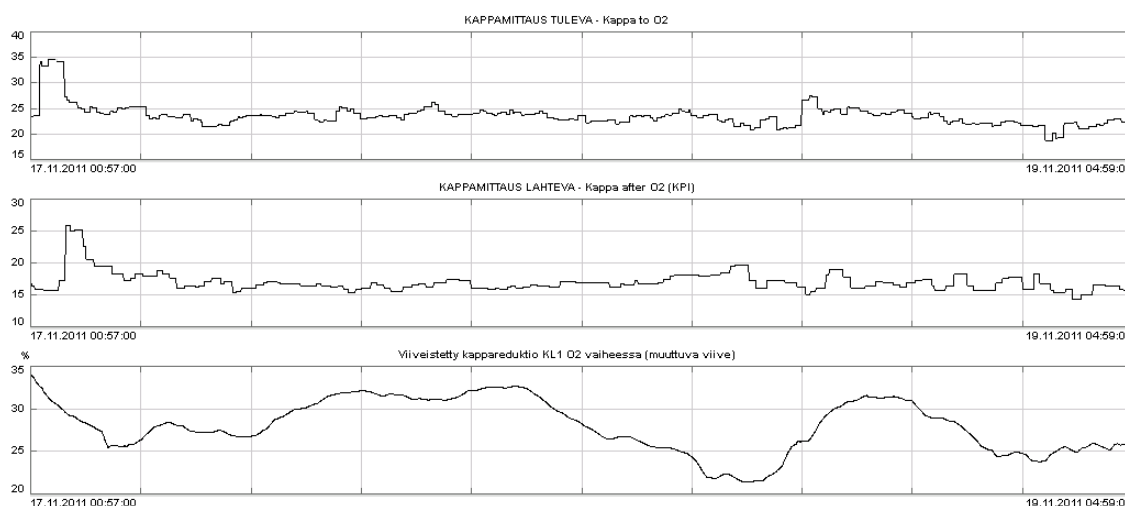
#### 9.4.2 Askelkoeajot

Seuraavassa on esitetty suoritettut koeajot. Massan pH:n ja jäännösalkalin muutoksia tarkasteltiin linjalta otetuista näytteistä, joita otettiin massasäiliö 1:sen jälkeen olevasta linjasta. Koeajojen aikana linjalla ajettu massa oli pääsääntöisesti mäntymassaa, mutta ajoja suoritettiin myös sekahavumassalla.

Askelkoeajot suoritettiin 14.11.2011–17.2.2012. Kokeet aloitettiin ottamalla säätö päälle yksi parametri kerrallaan ja muuttamalla happikerrointa eli hapen ja alkalin suhdetta. Tällä menetelmällä saatiin selvitettyä eri tekijöiden vaikutukset happivaiheessa. Happikertoimen muuntaminen aloitettiin siitä, millä arvolla prosessia oli siihen asti ajettu. Seuraavat muutokset tehtiin sen pohjalta, miltä aamun referenssinäytteet näyttivät ja millainen tilanne linjalla oli.

Happikerrointa muuttaessa tarkkailtiin happivaiheesta lähtevää kappaa, kappareduktiota, pH:n muutosta sekä jäännösalkalin määrää. Happitornin paine ja prosessiin syötetty magnesiumsulfaatti pidettiin vakiona koeajojen ajan. Tulevan massan lämpötila pidettiin myös vakiona siihen asti, kunnes lämpötilaparametri laitettiin säädön perään.

Eri happikertoimilla ajettaessa oli monia eri vaikutuksia kappareduktioon sekä pH:n ja jäännösalkalin määriin. Ajojen aikana happivaiheeseen tuleva kappatavoite oli 25 ja lähtevän kappatavoite 15. Työssä tutkittiin happivaiheen säädön toimivuutta, ja optimoinnin kannalta oli oleellista selvittää, millainen vaikutus happikertoimella on kappareduktioon, lähtevän kappan tasoon sekä kemikaaliannoksien määrien vaikutusta sekä pH:hon että jäännösalkaliin. Säädön toimivuuden kannalta oli oleellista tarkkailla, pieneneekö lähtevän kappan hajonta säädön päälle ottamisen myötä. Liitteessä 2 on esitetty koeajojen laboratorioanalyysit pH:lle ja jäännösalkalin määrälle.



Kuva 8. Savcor Wedge-ohjelman dataa 17.11.–19.11.2011 kuitulinja 1:llä.

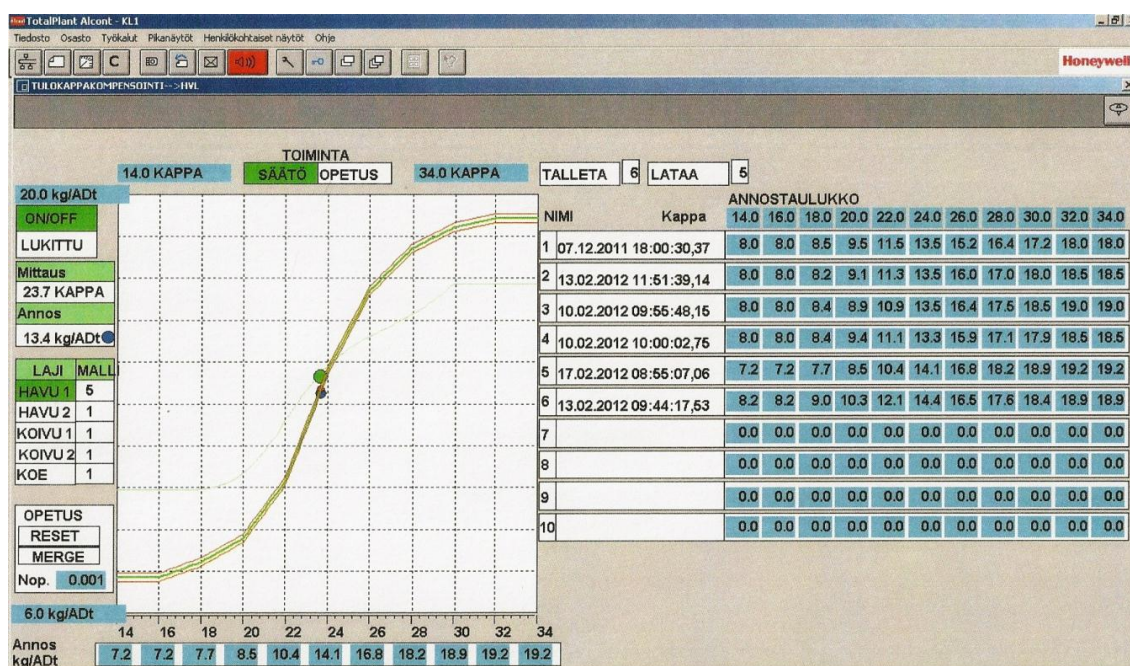
Säädön toiminnalla on tärkeä tehtävä, sillä linjalle tulee puskuja tavoitekappan molemmin puolin 18–30, jolloin säädön tulisi tasata tulokapoista aiheutuvat heitot. Koeajojen aikana huomattiin kuitenkin, ettei säätö pysty tasaamaan korkeita tulevia kappapiikkejä, jotka ovat noin 30 tasoa. Kuitenkin huomattiin, että pienistä ajoista huolimatta säätö pystyy pitämään lähtevän kappan tavoitearvossaan.

### 9.4.3 Varmistuskoeajot

29.12.2011–3.1.2012 ajettiin varmistuskoeajo sillä happikertoimella ja kemikaaliannoksilla, joilla askelkokeissa saatiin hyviä tuloksia. Hyvän kappareduktion ja tasaisen lähtevän kapan lisäksi tutkittiin viskositeettia, jolla varmistettiin, että kemikaaliannokset ovat sopivat eivätkä vaikuta viskositeettiin laskevasti. Myös pH:n ja jäännösalkalin määrä tarkistettiin.

### 9.4.4 Säätokäyrän viritys

Työssä tehtiin uusi koeajojen tuloksia vastaava käyrä hapetetulle valkolipeälle. Uuden käyrän tuli toimia ilman erillisiä käsiannossisäyksiä. Muiden parametrikäyrien säätöjä ei tehty. Tarvittaessa happea voidaan ajaa tilanteesta riippuen annostelemalla käsillisellä joko lisää tai vähemmän happea prosessiin, kg/ADt.



Kuva 9. Alcont-kuva viritetystä säätokäyrästä.

## 10 Tulokset

### 10.1 Happikerroin

Eri happikertoimella ajettaessa oli monia eri vaikutuksia kappareduktioon sekä pH:n ja jäännösalkalin määrin. Koeajot aloitettiin 15.11.2011 ottamalla säätö käyttöön parametri kerrallaan. Koeajoja suoritettiin linjalla olevan tilanteen salliessa 0,60–0,90 happikertoimella. Alla olevissa taulukoissa 3 ja 4 on esitettyinä kappareduktiot eri happikertoimilla pH:lla alle 10 ja yli 10. Taulukoista huomataan, että pH:n arvolla alle 10 saadaan aikaan suurimmat kappareduktiot.

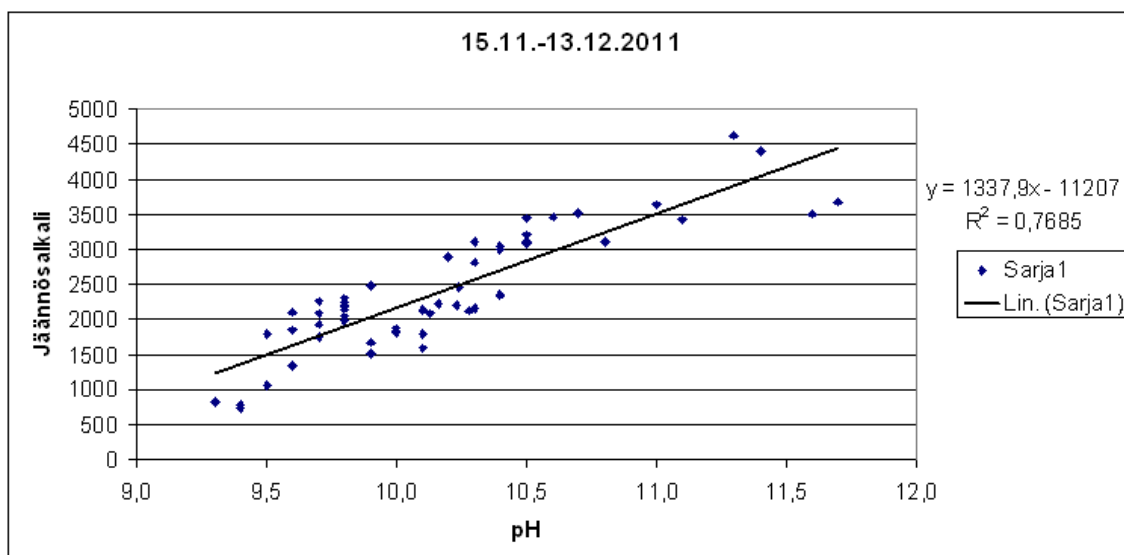
Taulukko 3. Keskiarvot tuloksista eri happikertoimilla kun pH > 10. Mittaustulokset esitetty liitteessä 6.

O <sub>2</sub> -kerroin	Reduktio	pH	Jäännösalkali (mg NaOH/l)	Viskositeetti (dm <sup>3</sup> /kg)
0,756	27,42	10,46	3042,33	947,50

Taulukko 4. Keskiarvot tuloksista eri happikertoimilla kun pH < 10. Mittaustulokset esitetty liitteessä 7.

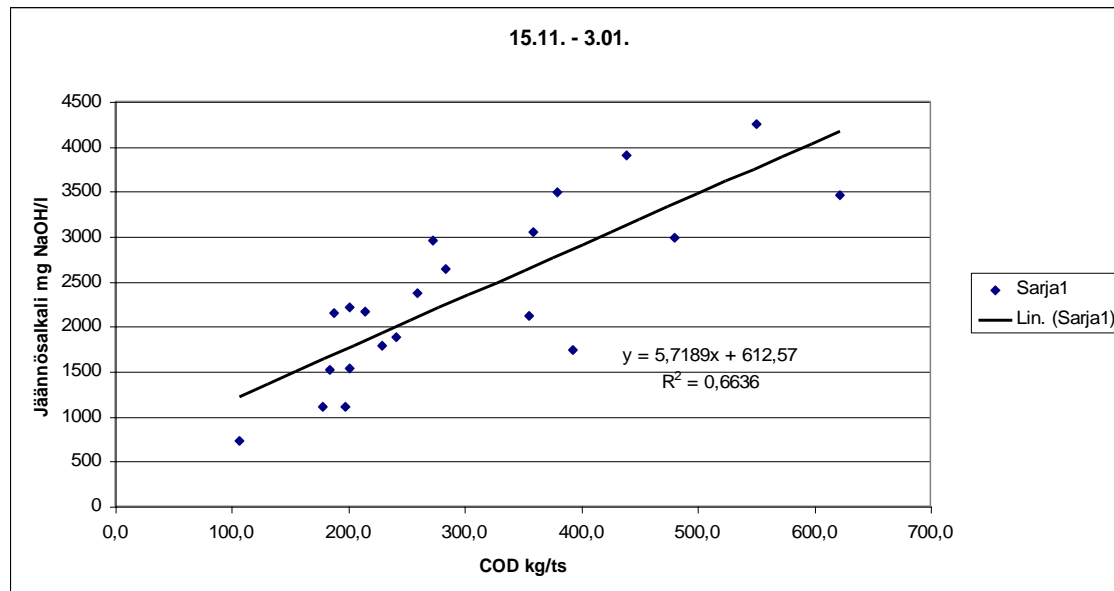
O <sub>2</sub> -kerroin	Reduktio	pH	Jäännösalkali (mg NaOH/l)	Viskositeetti (dm <sup>3</sup> /kg)
0,764	30,29	9,66	1816,22	895,00

Taulukoiden tuloksista huomataan, että paremmat reduktiot saadaan kun massan pH on alle 10. Vaikka pH jää alle 10:n happivaiheen jälkeen, jäännösalkalin määrä prosessissa on kuitenkin hyvä. Kuvasta 10 nähdään, että pH:n ollessa 10 jäännösalkali on noin 2000–2500 mg NaOH/l. Liitteessä 2 on esitetty laboratorioanalyysien tulokset pH- ja jäännösalkalinäytteistä.



Kuva 10. Kuvaaja laboratorioanalyseistä, jäännösalkali pH:n funktiona.

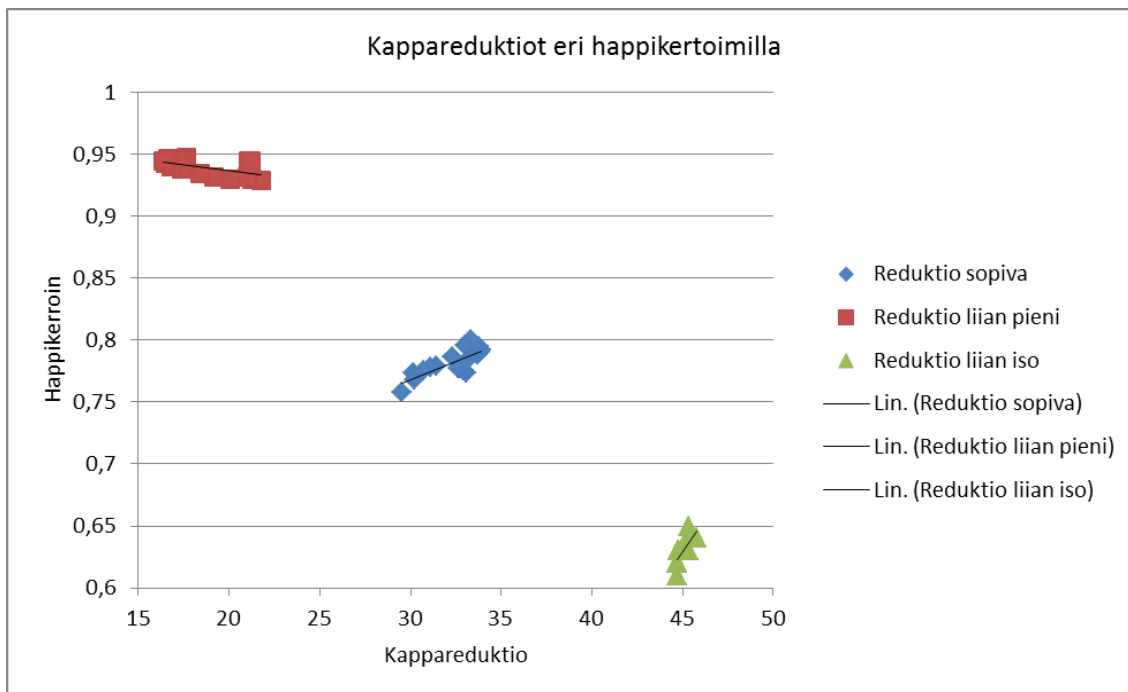
Happivaiheen jäännösalkalin määrän ollessa suuri on myös DD-pesurin ruuvilta otettava COD-arvo suuri. Pesuhäviön nousu saa aikaan viskositeetin, saannon sekä lujuuden huonontumisen [13]. Laboratorioanalyysit COD-näytteistä liitteessä 3.



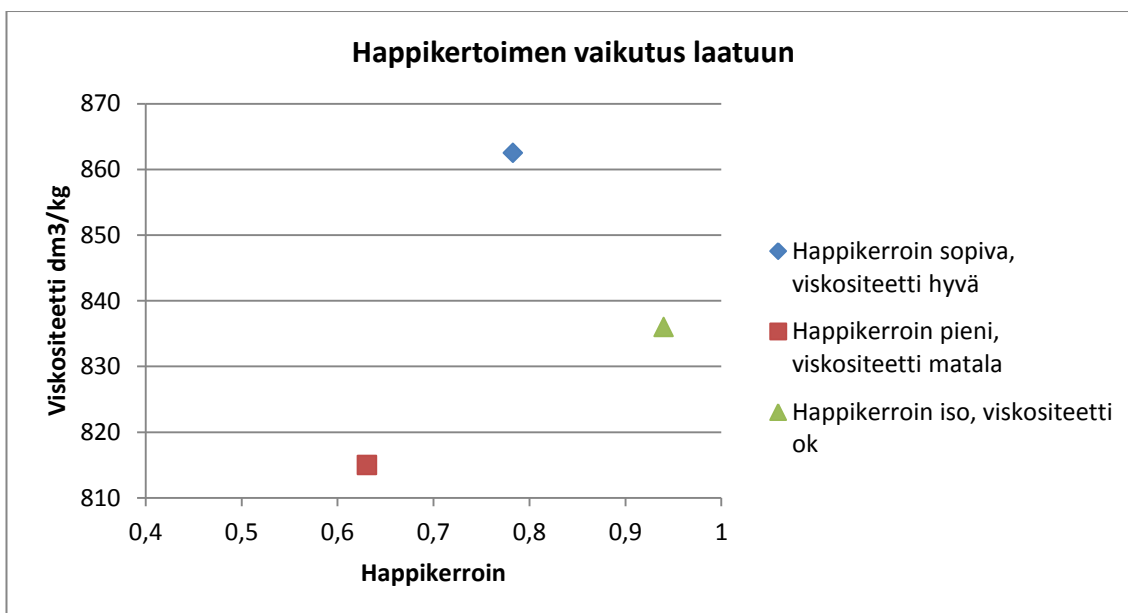
Kuva 11. Mitä suurempi COD-arvo, sitä suurempi jäännösalkali. Laboratorioanalyysit jäännösalkali COD:n funktiona.

Tarkastellessa happikerrointa kappareduktion funktiona huomataan, että parhaat reduktiot tulevat happikertoimella 0,75–0,85. Pienellä happikertoimella voidaan saada

isot kappareduktiot, mutta se aiheuttaa lopputuotteen laadun kärsimisen. Koeajoissa huomattiin myös, ettei liian suurella happikertoimella saada aikaan haluttua kappareduktiota.



Kuva 12. Koeajoissa saatua dataa happikertoimen vaikutuksesta kappareduktioon.

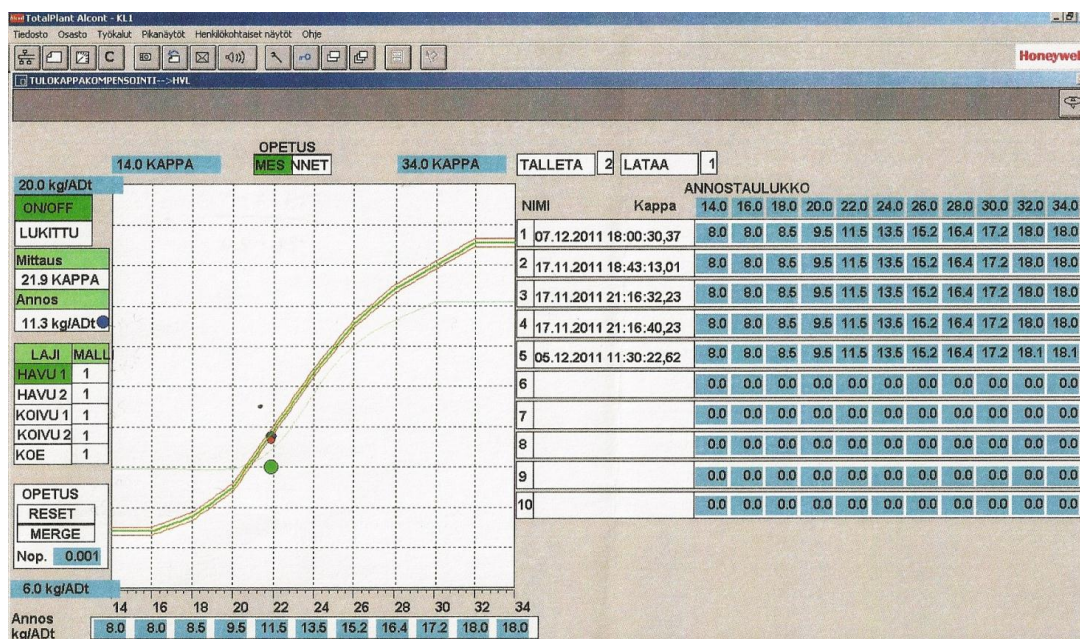


Kuva 13. Happikertoimen vaikutus viskositeettiin.



### 10.1.1 Alkaliannos

Alkaliannos määräytyy tulevan kapan mukaan, ja säätöohjelman mukaan hapetetun valkolipeän muutokset voivat olla luokkaa 6–18 kg/ADt tulevan kapan ollessa 14–30. Uuden viritetyn hapetetun valkolipeän käyrän mukaan muutokset ovat luokkaa 7,2–18,9 kg/ADt.



Kuva 14. Hapetetun valkolipeän käyrä alkutilanteessa.

Taulukko 5. Säädon myötä ajettiin suuremmalla alkalimäärällä

Pvm	Hapetettu valkolipeä kg/ADt (keskiarvo)
21.–28.3.2011	9,8
15.11.–15.12.2011	11,3
15.12.2011–2.1.2012	11,8

### 10.1.2 Happiannos

Happiannosta ohjataan hapetetun valkolipeäännoksen mukaan. Säätokäyrä annostelee happea 8–16 kg/ADt välillä. Hapen ja hapetetun valkolipeään annoslaskennat suhteutetaan tuotannon mukaan.

Taulukko 6. Säädön käytön oton jälkeen ajettiin pienempiä happiannoksia

Pvm	Happi kg/ADt (keskiarvo)
21.–28.3.2011	10,1
15.11.–15.12.2011	8,7
15.12.2011–2.1.2012	8,6

### 10.2 Lämpötila

Säätö oli kokonaisuudessaan päällä 27.12.2011 alkaen, jolloin otettiin lämpötilasäädön viipymäparametri käyttöön. Lämpötilaparametri säätää torniin tulevan massan lämpötilaa. Tämän käyttöönoton myötä massan lämpötila nousi noin 95–97 °C:seen, normaalista 92 °C:sta. Tällä tuntui olevan positiivinen vaikutus kappareduktioon. Torniin saatiin muutaman asteen lämpötilaero, jolloin happireaktori eli -torni toimi halutulla tavalla. Lämpöä lisää myös tornissa tapahtuva eksotermisen reaktio. Kuitenkin lähtevän ja tulevan kapen ero pieneni otettaessa käyttöön lämpötilasäätö.

Taulukosta 7 nähdään lähtevän ja tulevan kapen hajontojen välinen suhde ennen koeajoja ja niiden aikana. Taulukon datasta huomataan, että säätö pienentää lähtevän kapen hajontaa suhteessa tulevaan kappaan, eli tulokapassa tulevat heitot saadaan tasattua säädöllä happivaiheessa.

1.12.2011–1.1.2012 ajettulla jaksolla hajontojen ero on 16 %, mikä voisi selittyä lämpötilaparametrin käyttöönotolla.

Taulukko 7. Lähtevän ja tulevan kapen hajontojen suhteet.

Aika	Lähtevä/tulevakappa	Ero
4.4.–1.5.2011	2,266/2,956	76,7 %
1.5.–1.6.2011	1,506/1,347	111,8 %
1.8.–1.9.2011	1,769/1,702	103,9 %
1.9.–1.10.2011	1,438/2,110	68,2 %
1.10.–1.11.2011	1,542/2,069	74,5 %
1.11.–14.11.2011	2,717/4,281	63,5 %
15.11.–1.12.2011	1,221/2,012	60,7 %
1.12.2011–1.1.2012	1,727/2,062	83,8 %

Varmistuskoeajoksella tarkkailtiin viskositeettia. Vaikka lämpötila nousi happitornissa muutamalla asteella, se ei vaikuttanut negatiivisesti viskositeettiin. Kuivauskoneelta saadun datan mukaan lämpötilaparametrin käyttöönotto ja muutaman lämpötila-asteen nousu näyttäisi vaikuttavan viskositeettiin positiivisella tavalla.

### 10.3 Varmistuskoeajo

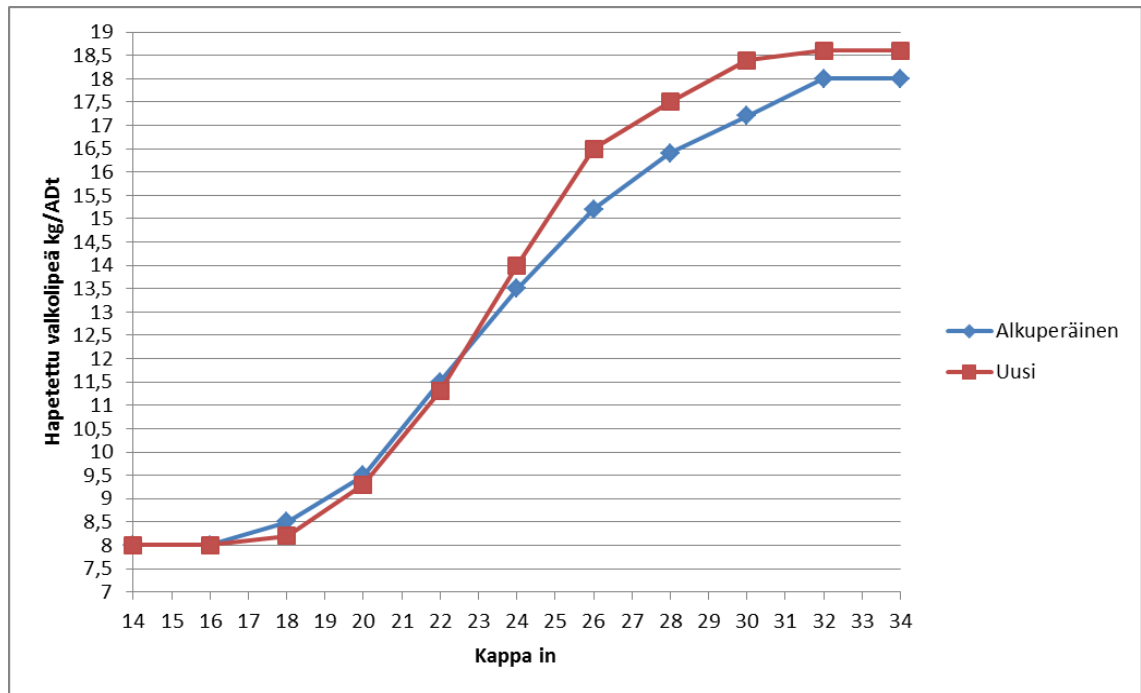
Varmistuskoeajoissa 29.12.2011–3.1.2012 ajettu koeajo tuki saatuja tuloksia askelkoeajoissa. Sopivaksi happikertoimeksi valittiin näin ollen 0,80–0,85. Taulukossa 8 on esitettyinä muut parametrit.

Taulukko 8. Varmistuskoeajojen aikana ollut tilanne happivalkaisussa.

Hapetettu valkolipeä O <sub>2</sub> -vaiheeseen	11,8 kg/ADt
Happi O <sub>2</sub> -vaiheeseen	9,6 kg/ADt
Happikerroin	0,82
Sakeus	9,6 %
Lämpötilaero O <sub>2</sub> -tornissa	2,1 °C
Kappareduktio	31,3
Viskositeetti	910 dm <sup>3</sup> /kg
Lähtevän- ja tulevan kapen hajontojen suhde	1,49/1,66 = 89,9 %

### 10.4 Säätokäyrän viritys

Koeajojen pohjalta saatujen tuloksien perusteella muokattiin hapetetun valkolipeän säätokäyrää niin, ettei ylimääräisiä käsilisäyksiä tarvittaisi. Kuvasta 15 huomataan, että hapetetun valkolipeän annosta tuli laskea käyrän alkuvaiheessa ja nostaa loppuvaiheessa. Käyrästä tuli myös hieman jyrkempi alkuperäiseen käyrään verrattuna.



Kuva 15. Kuvaajassa alkuperäinen ja uusi säätökäyrä hapetetulle valkoliipeälle.

Taulukko 9. Happivaiheeseen tulevan kappan ja hapetetun valkoliipeän arvoja alkuperäisellä ja uudella käyrällä.

Alkuperäinen		Uusi	
kappa in	HVL	kappa in	HVL
14	8	14	8
16	8	16	8
18	8,5	18	8,2
20	9,5	20	9,3
22	11,5	22	11,3
24	13,5	24	14
26	15,2	26	16,5
28	16,4	28	17,5
30	17,2	30	18,4
32	18	32	18,6
34	18	34	18,6

## 11 Yhteenveto

Koeajoista saatujen tulosten mukaan suurella happikertoimella eli isolla hapen määrällä alkalien suhteen saadaan aikaan pienempi kappareduktio. Suuren kappareduktion aikaansaaminen edellyttää pientä happikerrointa, jolloin alkaliannos on suurempi suhteessa happeen. Sopivan alkaliannoksen käyttäminen on korjattu uuteen viritettyyn hapetetun valkolipeän käyrään. Jotta saataisiin täysin sopivat alkaliannokset käyrälle, tulisi jatkotutkimuksien perusteella tehdä omat käyrät niin mänty- kuin kuusimassalle. Tässä työssä ei tutkittu erikseen käyrän toimivuutta mänty- ja kuusimassalle, vaan tutkittiin happivaiheen säädön toimimista ylipäättään havupuulla.

Koeajojen perusteella hyvä happikerroin on noin 0,80–0,85. Tällä alueella massan pH, jäännösalkali sekä viskositeetti ovat halutulla tasolla. Näillä arvoilla happivaiheen kapasäätö pienensi lähtevän kapen hajontaa, joten säätö on toimiva. Haluttaessa vielä pienempää hajontaa tulisi eri säätökäyriä virittää. Varsinkin lämpötilaparametria tulisi säätää lisää, sillä lämpötilasäädön ollessa käytössä lähtevän ja tulevan kapen hajontojen ero ei ollut yhtä suuri kuin ennen lämpötilanparametrin päälle laittamista.

Jatkotutkimuksia ajatellen hapetetun valkolipeän pesutulossäätökäyriä voisi virittää uudelleen. Koeajojen perusteella voisi miettiä, tulisiko pesutulosparametrilla olla suurempi vaikutus hapetetun valkolipeän annostelun suhteen. Jatkoa ajatellen olisi tärkeää, että happivaiheeseen tuleva sakeus olisi noin 9–10 %, jotta happitorni toimisi parhaalla mahdollisella tavalla.

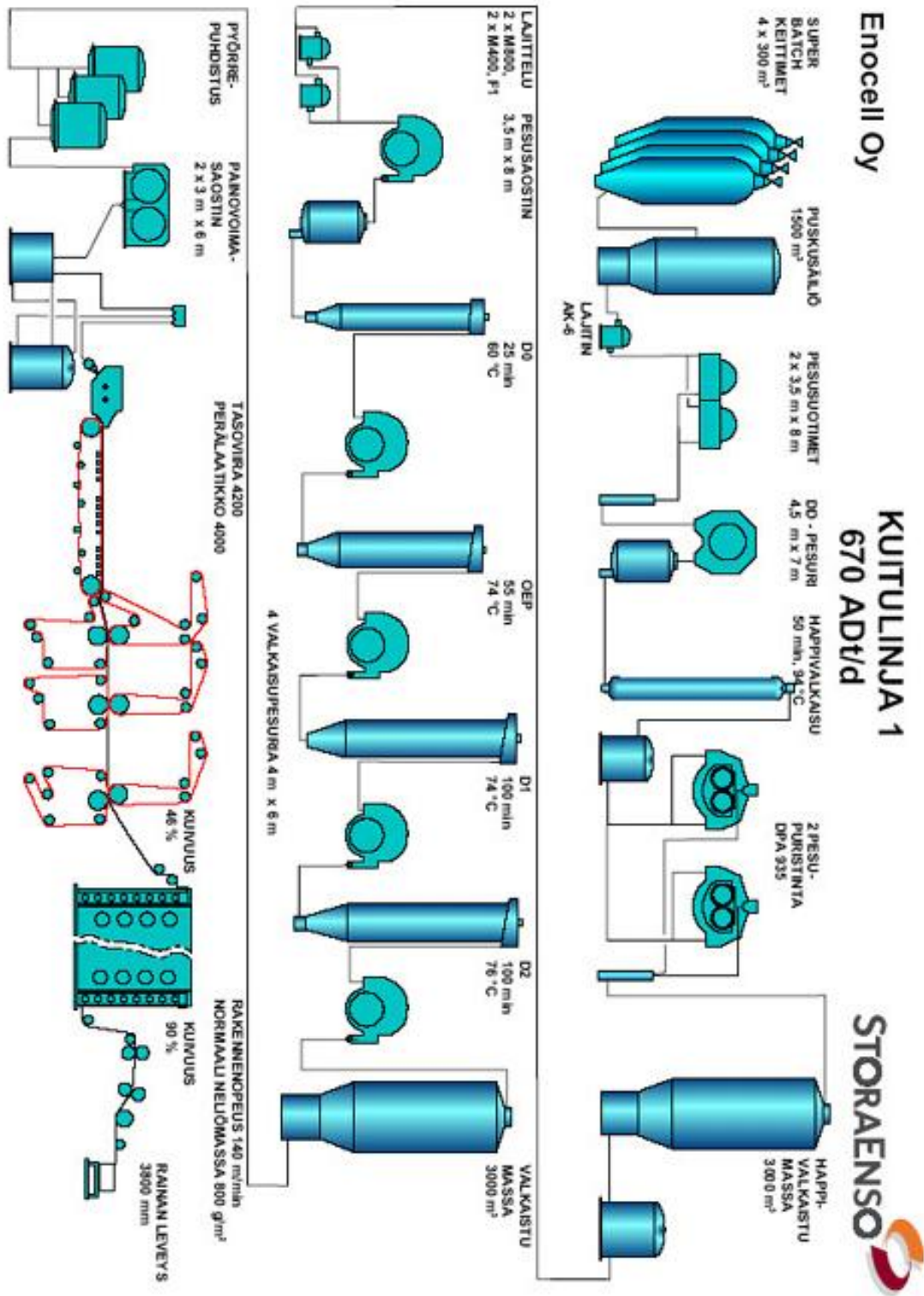
Laboratorioanalyysien mukaan jäännösalkalin tulisi olla noin 1500–2500 mg NaOH/l, jotta COD-arvo olisi sallituissa lukemissa. Näin ollen happivaiheen jälkeinen pH olisi noin 10. Liiallisen alkalien syötön seurauksena happivaiheen jälkeiset pesurit eivät pysty pesemään kaikkea alkalia pois, ja se näkyy myöhemmin korkeana DD-pesurilta saatavana COD-arvona.

## Lähteet

- 1 Valkaisu. 2007. Verkkodokumentti. Know Pulp.  
<[http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/bleaching/1\\_general/frame.htm](http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/bleaching/1_general/frame.htm)> Luettu 16.9.2011.
- 2 Massan valkaisu Stora Ensolla. 2008. Verkkodokumentti. Stora Enso.  
<<http://www.storaenso.com/responsibility/publications/factsheets/Documents/Pulp%20Bleaching%20Fact%20Sheet,%20Finnish.pdf>> Luettu 16.9.2011.
- 3 Bleaching of chemical pulp. 2009. Verkkodokumentti. Metso Corporation.  
<[http://metso.com/MP/Marketing/vault2mp.nsf/BYWID/WID-050209-2256E-94DC4/\\$File/MPS%20R%202034%20066-02.pdf?OpenElement](http://metso.com/MP/Marketing/vault2mp.nsf/BYWID/WID-050209-2256E-94DC4/$File/MPS%20R%202034%20066-02.pdf?OpenElement)> Luettu 20.9.2011.
- 4 Rauvanto Irina. 2003. The effect of oxygen delignification on fiber properties in kraft pulp production – a review. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Verkkodokumentti.  
<<http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/31080/TMP.objres.62.pdf?sequence=1>> Luettu 2.11.2011.
- 5 Mutikainen Heikki. 2011. Happidispersion karakterisointi laboratoriosekoittimessa. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Verkkodokumentti<<http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/67437/nbnfi-fe201103091313.pdf?sequence=3>> Luettu 7.11.2011.
- 6 Sjöström Eero. 1977. Puukemia. Teoreettiset perusteet ja sovellutukset. Ota-kustantamo. Helsinki 1989. 4. tarkastettu painos, Helsinki 1989.
- 7 Isotalo Kaija. Puu- ja sellukemia. 3. uudistettu painos. Edita Prima Oy 2004.
- 8 Panula-Ontto Sari. 1994. Kemiallisen massan happidelignifointi. Kirjallisuuskatsaus. KCL. Espoo.

- 9 Mikkonen Jouni. Happivaiheen vaikutus havusulfaattimassan laatuun. Diplomi-työ. 1989. Teknillinen korkeakoulu.
- 10 Peltolehto Mika. Happivaiheen säädön kehittäminen. 2002. Insinöörityö. Oulun seudun ammattikorkeakoulu.
- 11 Puusta paperiin M-405 Sellun valkaisu. 1991. Karhula: Karhulan Kirjapaino Oy.
- 12 Gonzalez Saldivia Manuel Alejandro. Two Stage O2 Delignification System Cuts Mill's Chemical Use, Boosts Pulp Quality. PaperAge Jan/Feb 2003. Verkkojulkaisu. <[http://www.paperage.com/issues/jan2003/01\\_2003delig.pdf](http://www.paperage.com/issues/jan2003/01_2003delig.pdf)> Luettu 14.1.2012.
- 13 Knowpulp 10.0. 12/2011. Enocell Oy.
- 14 Lampela Kari. Enocell Oy – Happivaiheen toiminta. PowerPoint-esitys. Syksy 2011. Enocell Oy.
- 15 Enomaster 2006. Enocell Oy esittelyohjelma.
- 16 Tarhonen Pasi. KL1 HV –säätökuvaus. PowerPoint-esitys. 27.11.2011. Enocell Oy.
- 17 Enocell Oy. Käyttöohjeet KL1 – happivalkaisu 1. Enocell Oy.
- 18 Säättöpiirien peruskytkennät. Automaatiotekniikka I. Oulun seudun ammattikorkeakoulu. Syksy 2009. <[http://www.tekniikka.oamk.fi/~terohi/auto1\\_s2006u.htm](http://www.tekniikka.oamk.fi/~terohi/auto1_s2006u.htm)> Luettu 20.10.2012.

Enocell Oy prosessikaavio, kuitulinja 1





**Laboratorioanalyysitulokset: pH ja jäännösalkali**

Pvm	Klo	pH	NaOH-jäännös (mg/l)
14.11.2011	12:45	9,6	1026
	13:40	9,6	1126
	14:40	9,5	912
15.11.2011	9:15	9,9	1668
	9:40	9,9	1509
16.11.2011	9:00	10,4	2366
	9:20	10,4	2338
	12:25	10,3	2158
	13:35	10,1	2130
	14:35	10,1	2141
17.11.2011	9:00	10,4	3055
	10:15	10,5	3213
	11:15	10,5	3104
18.11.2011	8:50	10,6	3462
	9:30	10,7	3530
	11:15	10,5	3452
	12:50	10,3	3101
	13:50	10,2	2900
25.11.2011	8:30	11,6	3497
	9:00	11,7	3679
	10:30	11,1	3426
	11:30	11,4	4409
	12:30	11,3	4630
29.11.2011	9:30	9,5	1784
	9:45	9,6	1847
	11:00	9,6	2110
	12:00	9,9	2490
	13:00	9,8	2298
	14:30	9,7	2273
30.11.2011	10:30	9,4	729
	11:00	9,3	836

	12:30	9,4	788
	13:30	9,5	1068
	14:30	9,6	1348
1.12.2011	9:45	9,8	2214
	10:05	9,7	2088
	11:45	9,8	2197
	12:45	9,8	2054
	13:45	9,8	2178
2.12.2011	9:30	9,8	2147
	9:45	9,8	2252
	12:00	9,8	1988
	13:00	9,7	1924
	14:30	9,7	1749
5.12.2011	10:30	10	1873
	10:50	10	1811
	12:20	10	1836
	13:00	10,1	1798
	13:40	10,1	1604
12.12.2011	9:45	10,28	2120
	10:10	10,23	2207
	10:50	10,13	2092
	12:00	10,24	2457
	13:00	10,16	2228
13.12.2011	10:00	11,4	3898
	10:20	10,8	3616
	11:30	10,5	3095
	12:30	10,4	2994
	13:30	10,3	2824
16.12.2011	11:30	10,7	2952
	12:00	10,9	2802
	13:30	10,4	2557
	14:00	10,4	3473
	14:30	10,6	3406
19.12.2011	10:00	9,7	1111
	10:10	9,7	1154

	11:30	9,7	1102
	12:30	9,7	1023
	13:30	9,5	831
20.12.2011	9:50	9,7	1134
	10:10	9,7	1104
	11:30	9,8	1275
	12:30	9,7	1351
	13:25	9,7	1340
27.12.2011	9:45	10	2641
	10:05	10	2721
	11:30	9,7	2239
	12:30	9,6	2059
	13:30	9,6	1750
29.12.2011	10:00	10,7	4249
	10:20	10,9	4376
	11:30	10,9	4200
30.12.2011	10:00	10,4	3970
	12:00	10,6	4394
	13:00	10,4	4178
	14:00	10,4	4014
2.1.2012	9:40	9,7	2789
	10:00	9,6	2985
	12:00	9,8	3005
	13:00	9,8	3104
	14:00	9,7	3167
3.1.2012	9:20	9,4	1739
	12:00	9,3	1533
	13:00	9,3	1480
	14:00	9,2	1200

**Laboratorioanalyysitulokset: COD- arvot**

Pvm	Klo	COD (kg/ts)
15.11.2011	9:40	184,4
16.11.2011	9:00	259,4
	12:25	214,9
17.11.2011	9:00	358,7
18.11.2011	9:00	622,2
25.11.2011	8:30	379,9
29.11.2011	9:25	228,7
30.11.2011	10:30	106,4
1.12.2011	9:45	200,8
2.12.2011	9:30	188,5
5.12.2011	10:30	241,9
12.12.2011	9:45	355,98
13.12.2011	10:00	438,9
16.12.2011	11:30	272,95
19.12.2011	10:00	198,05
20.12.2011	10:10	178,45
27.12.2011	9:45	284,4
29.12.2011	10:00	550,65
30.12.2011	10:00	480,5
2.1.2012	10:00	393,5
3.1.2012	9:20	201,5
	11:00	344,1

**Mittausdataa kun pH > 10**

Pvm	Mittaus	Yksikkö	Keskiarvo
16.11.	KAPPAMITTAUS TULEVA		24,51
	KAPPAMITTAUS LAHEVA		16,99
	Viiveistetty kappareduktio	%	31,06
	Happikerroin		0,77
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	9,18
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	9,88
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	12,77
17.11.	KAPPAMITTAUS TULEVA		23,43
	KAPPAMITTAUS LAHEVA		16,57
	Viiveistetty kappareduktio	%	29,17
	Happikerroin		0,78
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	9,15
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	9,36
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	11,97
18.11.	KAPPAMITTAUS TULEVA		22,39
	KAPPAMITTAUS LAHEVA		16,32
	Viiveistetty kappareduktio	%	27,20
	Happikerroin		0,87
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	9,32
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	9,90
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	11,39
5.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		21,31
	KAPPAMITTAUS LAHEVA		15,83
	Viiveistetty kappareduktio	%	24,31
	Happikerroin		0,72
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	8,12
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	5,49
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	7,57
12.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		24,02

	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		17,67
	Viiveistetty kappareduktio	%	26,45
	Happikerroin		0,74
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	8,00
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	8,41
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	11,29
13.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		23,57
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		18,08
	Viiveistetty kappareduktio	%	23,17
	Happikerroin		0,68
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	7,68
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	7,55
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	11,10
16.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		23,28
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		16,53
	Viiveistetty kappareduktio	%	29,83
	Happikerroin		0,77
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	9,80
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	8,48
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	11,00
29.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		24,10
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		18,13
	Viiveistetty kappareduktio	%	28,55
	Happikerroin		0,82
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	10,00
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	9,08
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	11,15
30.12.2011-			
2.1.2012	KAPPAMITTAUS TULEVA		25,02
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		18,30
	Viiveistetty kappareduktio	%	27,71
	Happikerroin		0,80
	MASSA HAPPIT.SYOTTOSAILIOSTA	%	9,35

Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	9,35
Hapettu valkoliipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	11,65

**Mittausdataa kun pH < 10**

Pvm	Mittaus	Yksikkö	Keskiarvo
29.11.	KAPPAMITTAUS TULEVA		21,43
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		16,03
	Viiveistetty kappareduktio	%	26,05
	Happikerroin		0,71
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	6,61
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	124,00
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	329,50
30.11.	KAPPAMITTAUS TULEVA		25,13
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		16,69
	Viiveistetty kappareduktio	%	33,75
	Happikerroin		0,76
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	9,49
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	7,98
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	10,48
1.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		23,59
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		15,35
	Viiveistetty kappareduktio	%	34,72
	Happikerroin		0,68
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	9,29
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	7,35
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	10,74
2.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		23,21
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		14,46
	Viiveistetty kappareduktio	%	37,61
	Happikerroin		0,64
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	9,43
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	6,65



	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen		
	kg/Adt	kg/ADt	10,31
19.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		21,31
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		16,11
	Viiveistetty kappareduktio	%	25,47
	Happikerroin		0,71
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	6,59
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	123,80
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen		
	kg/Adt	kg/ADt	329,20
20.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		21,26
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		16,18
	Viiveistetty kappareduktio	%	23,38
	Happikerroin		0,78
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	7,29
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	7,00
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen		
	kg/Adt	kg/ADt	9,00
27.-28.12.	KAPPAMITTAUS TULEVA		22,40
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		16,30
	Viiveistetty kappareduktio	%	27,40
	Happikerroin		0,84
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	9,65
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	195,00
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen		
	kg/Adt	kg/ADt	177,00
3.1.2012	KAPPAMITTAUS TULEVA		22,76
	KAPPAMITTAUS LAHTEVA		16,19
	Viiveistetty kappareduktio	%	32,91
	Happikerroin		0,87
	MASSA HAPPI.TSYOTTOSAILIOSTA	%	7,56
	Happi happivaiheeseen kg/Adt	kg/ADt	9,41
	Hapettu valkolipeä O2-vaiheeseen	kg/ADt	10,93

**Prosessiolosuhteet kun pH > 10**

Pvm	O <sub>2</sub> -kerroin	Reduktio	pH	Jäännösalkali (mg NaOH/l)	Viskositeetti (dm <sup>3</sup> /kg)
16.11.	0,75	31,9	10,3	2227	
17.11.	0,79	25,9	10,5	3124	
18.11.	0,88	23,5	10,5	3289	
5.12.	0,59	23,8	10,0	1784	
12.12.	0,72	32,8	10,2	2220	
13.12.	0,68	22,8	10,7	3285	
16.12.	0,77	29,8	10,6	3038	
29.12.	0,82	28,6	10,8	4275	950
30.12.	0,80	27,7	10,5	4139	945

**Prosessiolosuhteet kun pH < 10**

Pvm	O <sub>2</sub> -kerroin	Reduktio	pH	Jäännösalkali (mg NaOH/l)	Viskositeetti (dm <sup>3</sup> /kg)
29.11.	0,71	26,1	9,7	2105	
30.11.	0,76	33,8	9,4	954	
1.12.	0,68	34,7	9,8	2146	
2.12.	0,64	37,6	9,8	2077	
19.12.	0,71	25,5	9,7	1044	
20.12.	0,78	23,4	9,7	1240	
27.12.	0,84	27,4	9,8	2282	
2.1.	0,89	31,2	9,7	3010	910
3.1.	0,87	32,9	9,3	1488	880